

Übergangsmetall-cyclopropenyl-komplexe
– Versuche zur Umpolung der Reaktivität
des Cyclopropenyliumkations

Ekkehard Bartmann

1978

Übergangsmetall-cyclopropenyl-komplexe

- Versuche zur Umpolung der Reaktivität
des Cyclopropenyliumkations

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Ekkehard Bartmann

aus

Dachau

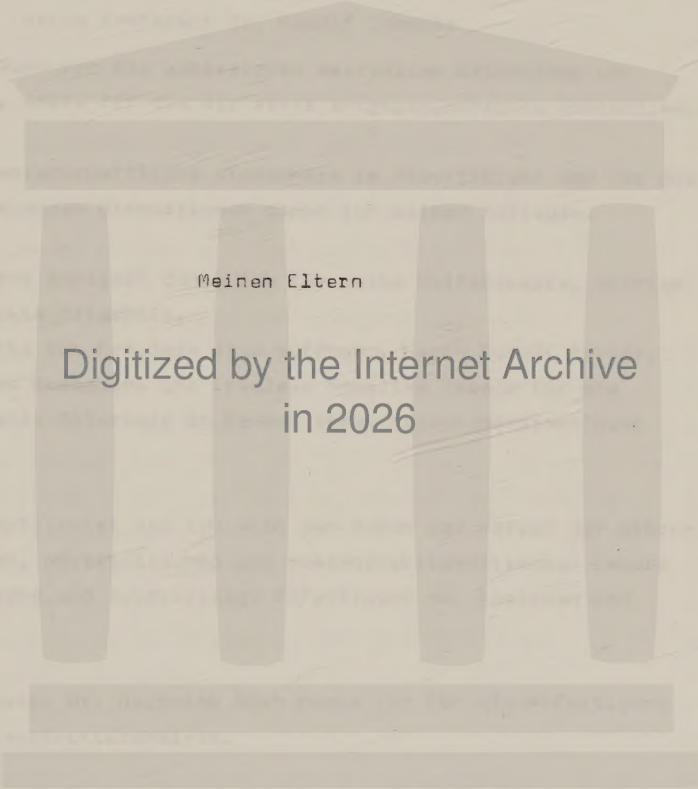
1978



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1978



Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1974 bis zum März 1978 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

gilt mein Dank für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Für die kameradschaftliche Atmosphäre im Arbeitskreis und für die vielen anregenden Diskussionen danke ich meinen Kollegen.

Herrn Clemens Schlierf danke ich für seine hilfsbereite, eifrige und geschickte Mitarbeit.

Ferner möchte ich Fräulein Ilse Hoffmann, Herrn Rudolf Reiser, Herrn Yorgos Rosopulos und Fräulein Angelika Sebald für die experimentelle Mitarbeit im Rahmen ihres Forschungspraktikums danken.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Damen und Herren der mikroanalytischen, physikalischen und massenspektrometrischen Labors für die rasche und zuverlässige Anfertigung von Analysen und Spektren.

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth danke ich für die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A Einleitung und Aufgabenstellung	1
B Allgemeiner Teil	5
1. Herstellung von Übergangsmetallkomplexanionen	5
1.1 Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Methoden	5
1.2 Radikalanionen aromatischer Verbindungen als Reduktionsmittel zur Synthese von Metallaten	7
1.2.1 Herstellung von Übergangsmetallatommonoanionen mit Hilfe der Anionen von Naphthalin, Phenanthren und Anthracen	9
1.2.2 Versuche zur Synthese von Komplexanionen mit anderen Radikalanionensystemen	15
1.2.2.1 Pyridinnatrium	15
1.2.2.2 Benzophenonlithium und Benzophenondilithium	15
1.2.2.3 Fluorenonnatrium	16
1.2.3 Reduktion einkerniger Carbonylkomplexe zu Dianionen .	16
1.2.3.1 Mit Naphthalinnatrium	16
1.2.3.2 Reduktion von Eisenpentacarbonyl mit Benzophenon- lithium und -dilithium	18
2. Derivate des Carbonyl-cyclopentadienyl-nickels	19
2.1 Literaturübersicht	19
2.2 Neue Derivate des Carbonyl-cyclopentadienyl-nickels .	20
2.2.1 Herstellung	20
2.2.2 Spektroskopische und chemische Eigenschaften	21
3. Zur Herstellung von Cyclopropenyliumsalzen	23
4. σ -Cyclopropenyl-Komplexe (1-Metallocyclopropene)	28
4.1 In der Literatur beschriebene Versuche	28
4.2 Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^1 -(1,2,3-triphenyl- cyclopropenyl)-eisen (<u>8a</u>)	29
4.2.1 Herstellung	29
4.2.2 Diskussion von Spektren und Struktur	30
4.2.3 Reaktionen von <u>8a</u>	32
4.2.3.1 Allgemeines	32

	Seite
4.2.3.2	Reaktionen mit anorganischen Elektrophilen 34
4.2.3.3	Reaktion mit Säuren 36
4.2.3.4	Reaktionen mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln . 41
4.2.3.5	Thermolyse und Photolyse von <u>8a</u> 43
4.2.3.6	Schlußfolgerungen aus den Reaktionen von <u>8a</u> 45
4.3	Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^1 -(2,3-diphenyl- cyclopropenyl)-eisen (<u>8b</u>) 47
4.3.1	Herstellung und physikalische Eigenschaften 47
4.3.2	Reaktionen von <u>8b</u> mit Elektrophilen 49
4.3.2.1	Reaktionen mit Carbeniumionen 50
4.3.2.2	Reaktionen mit Protonsäuren 52
4.3.2.3	Reaktion mit Halogenen 52
4.4	η^1 -(2,3-Di- <i>t</i> -butyl-1-methyl-cyclopropenyl)- dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-eisen (<u>8c</u>) 54
4.4.1	Herstellung und Eigenschaften 54
4.4.2	Reaktivität gegenüber Elektrophilen 55
4.5	Reaktionen von <u>7a</u> mit anderen Kationen: Versuche zur Synthese donor- bzw. akzeptorsubstituierter σ -Cyclo- propenyl-Komplexe sowie eines σ -Cycloheptatrienyl- Komplexes 57
4.6	Reaktionen von Triphenylcyclopropenyliums Salzen mit anderen Metallanionen 61
5.	Cyclopropenyliden-Komplexe (Metallo- cyclopropenyliumsysteme) 63
5.1	Literaturübersicht 63
5.2	Herstellung 64
5.3	Spektroskopische Daten 71
5.4	Reaktivität 72
5.4.1	Allgemeines 72
5.4.2	Reaktion von <u>62a</u> mit Nucleophilen: 2-Metallo-cyclopropene 74
6.	Reaktionen von π -Cyclopropenyl-Komplexen 78
6.1	Allgemeines 78
6.2	Reaktionen des Carbonyl- η^3 -(1,2,3-triphenylcyclo- propenyl)-nickel-bromids mit Elektrophilen 80

7.	Reaktionen von Alkyl-Fp-Komplexen mit Acyl- chloriden und Lewis-Säure bzw. mit Acylkationen	82
8.	Reaktionen von Cyclopropenen mit Acylierungs- mitteln: Synthese von Furanen	85
C	Experimenteller Teil	88
D	Zusammenfassung	134
E	Literaturverzeichnis	137

Abkürzungen

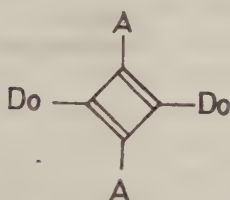
Alk	Alkyl
an	Anthracennatrium
Ar	Aryl
be	Benzophenonlithium
bi	Benzophenondilithium
Bu	Butyl, C_4H_9
cp	Cyclopentadienyl, C_5H_5
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl, C_2H_5
Fp	Dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen, $(cp)Fe(CO)_2$
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl, CH_3
MS	Massenspektrum
na	Naphthalinnatrium
pe	Phenanthrennatrium
Ph	Phenyl, C_6H_5
Pr	Propyl, C_3H_7
py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
SC	Säulenchromatographie
TCNE	Tetracyanethylen
THF	Tetrahydrofuran

bei NMR-Daten:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplet
q	Quartett
m	Multiplet
mc	Multiplet mit Zentrum beim angegebenen Wert

A) Einleitung und Aufgabenstellung

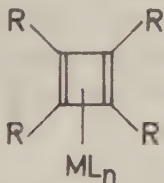
Monocyclische, konjugierte Systeme mit $4n$ π -Elektronen sind nach der Hückel-Regel nicht stabilisiert und werden als antiaromatisch bezeichnet; sie weisen in der Regel eine außerordentlich große Reaktivität auf. Erst in der letzten Zeit ist es zum Teil gelungen, solche Systeme zu stabilisieren oder Synthesäquivalente hierfür zu finden. Eine Möglichkeit dazu, zum Beispiel beim Cyclobutadien, dem klassischen Vertreter einer antiaromatischen Verbindung, ist eine geeignete Donor-Akzeptor-Substitution ⁽¹⁻⁷⁾: 1a war das erste bei Raumtemperatur stabile Cyclobutadien.



1

	A	Do
a :	CO ₂ Et	NEt ₂
b :	CO ₂ Me	NMe ₂
c :	CO-Me	NMe ₂
d :	SPh	NEt ₂
e :	Ph	NEt ₂

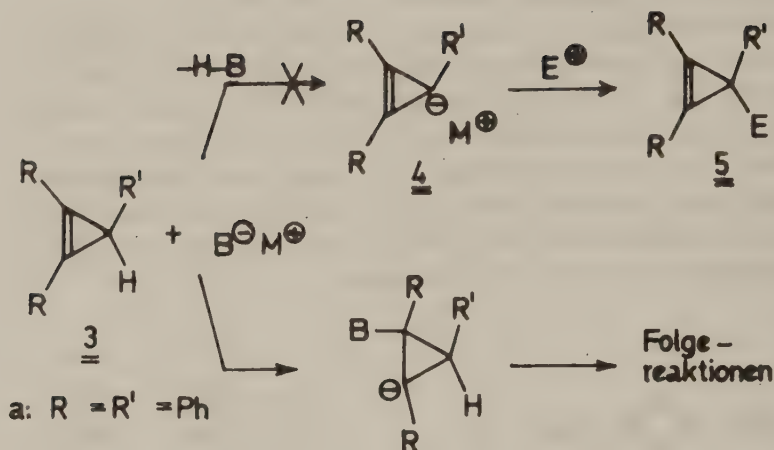
Eine andere Möglichkeit ist die Überführung in stabile Übergangsmetallkomplexe: Dieses Konzept wurde zum ersten Mal mit der Verbindung 2a verwirklicht ⁽⁸⁾; 2b war der erste Komplex des unsubstituierten Cyclobutadiens ⁽⁹⁾.



2

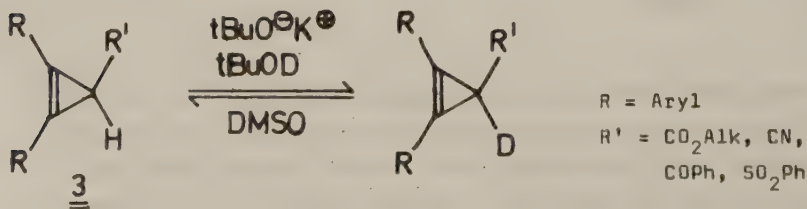
a :	R = Me	ML _n = NiCl ₂
b :	R = H	ML _n = Fe(CO) ₃

Neben dem Cyclobutadien gilt das Cyclopropenyl-Anion als ein Musterbeispiel einer antiaromatischen Verbindung. Bis jetzt ist in der Literatur kein stabiler Vertreter dieses Systems beschrieben. Es gelang nicht, das Anion durch Deprotonierung von Cyclopropenen 3 zu synthetisieren. Beim 1,2,3-Triphenylcyclopropen ⁽¹⁰⁾ addierte sich die Base statt dessen immer an die Cyclopropen-Doppelbindung.



Breslow schätzte für 3a einen pK_a -Wert ab, der um einen Betrag von mindestens 20 größer sein sollte als der von Triphenylmethan ($\text{pK}_a = 33$). Trialkylcyclopropene wären darnach sogar noch erheblich weniger acid als Methan (10,11). Auf jeden Fall ist die Ladung im Cyclopropenylanion durch Konjugation nicht stabilisiert, sondern eher destabilisiert, ganz im Gegensatz zur entsprechenden kationischen Spezies.

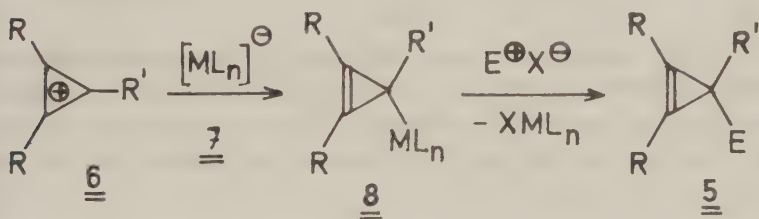
Immerhin konnte Breslow bei Deprotonierungsversuchen das Auftreten von Cyclopropenylanionen als reaktiver Zwischenstufen nachweisen. Wenn R' nämlich ein Akzeptorsubstituent ist, kann man bei 3 einen H-D-Austausch durchführen (11-15):



Allerdings verläuft dieser H-D-Austausch etwa um den Faktor 10^3 bis 10^4 langsamer als bei vergleichbar substituierten Cyclopropan-derivaten.

Auch bei der elektrochemischen Reduktion von Cyclopropenylkationen scheinen Anionen aufzutreten (16,17).

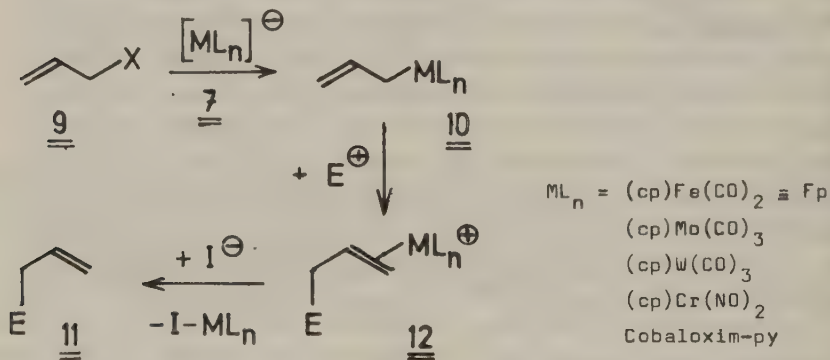
Nach den Arbeiten von Breslow vermögen also Akzeptorreste ein Cyclopropenylanion bis zu einem gewissen Ausmaß zu stabilisieren. Die Möglichkeit, das Anion als Übergangsmetallkomplex zu stabilisieren, scheint dagegen bis jetzt noch kaum geprüft worden zu sein. Im Prinzip sollte eine Stabilisierung dadurch zu erreichen sein, daß man nicht ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation als Gegenion für das Anion verwendet, sondern formal ein Übergangsmetall in einer niedrigen Oxidationsstufe. Dieser Komplex sollte nämlich, falls das Metall mit geeigneten Liganden verbunden ist, in der vollständig kovalenten Form 8 vorliegen, bei der sich am Dreiring wegen des stärker elektronegativen Charakters des Übergangsmetalls im Vergleich zu Alkali- oder Erdalkalimetallen nur noch ein kleiner Ladungsüberschuß befindet. Solche σ -Cyclopropenyl-Komplexe könnten durch Reaktion von Cyclopropenylkationen (6), die ja nach den Arbeiten von Breslow und anderen leicht zugänglich sind, mit Übergangsmetallkomplex-Anionen (7), deren Chemie ebenfalls gut erforscht ist (18-20), einfach zu erhalten sein:



Mit elektrophilen Reagenzien könnten diese Komplexe zu den selben Produkten 5 reagieren wie die hypothetischen Cyclopropenylanionen 4, wenn auch sicher mit erheblich abgeschwächter Reaktivität; sie würden also "maskierte" Cyclopropenylanionen darstellen. Das gesamte Reaktionsschema bedeutet letztlich eine Umpolung der Reaktivität der Cyclopropenylkationen.

Als Muster für dieses Reaktionsschema sind nach den Arbeiten von Rosenblum und anderen die Reaktionen von gewissen Allyl-Übergangsmetall-Komplexen anzusehen (21-24): Bei der Umsetzung von Allyl-

halogeniden und -tosylaten (9) mit einigen Komplexanionen entstehen σ -Allylkomplexe 10, die mit Elektrophilen unter Bildung von kationischen π -Allylkomplexen 12 reagieren. Diese können oft als solche isoliert werden; mit Basen bzw. Nucleophilen können sie auf verschiedenen Wegen weiterreagieren. Einige Nucleophile (vor allem Iodid) vermögen das Übergangsmetall vom Olefin abzulösen, wobei die mit dem Elektrophil substituierte Allylverbindung 11 zurückbleibt. Diese Reaktionsfolge ist also letztlich nichts anderes als eine Umpolung der Reaktivität des Allylhalogenids und damit Vorbild für die gewünschte Umpolung des Cyclopropenyliums.



Von den verschiedenen, für diese Reaktionsfolge möglichen Metallatresten ML_n empfiehlt Rosenblum aus vielerlei Erwägungen das Carbonylcyclopentadienyl-ferrat ⁽²⁴⁾. Dieser Rest soll im folgenden mit Fp abgekürzt werden, wie es dem von Rosenblum und anderen Autoren angewandten Modus entspricht.

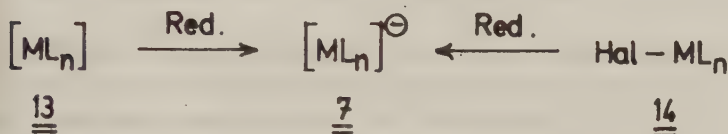
Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand im wesentlichen darin, durch Umsetzung von Cyclopropenyliums Salzen mit anionischen Übergangsmetallkomplexen σ -Cyclopropenylkomplexe zu synthetisieren, die formal als Derivate von Cyclopropenylanionen angesehen werden könnten. Die Reaktivität dieser neuen Komplexe sollte dann untersucht werden, vor allem gegenüber elektrophilen Reagenzien, um zu überprüfen, ob sie tatsächlich Synthesäquivalente für Cyclopropenylanionen darstellten.

E) Allgemeiner Teil

1. Herstellung der Übergangsmetallkomplexanionen

1.1 Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Methoden

Abgesehen von einigen Ausnahmen werden Metallat(mono)anionen gewöhnlich durch Reduktion der zugrundeliegenden zweikernigen Metallkomplexe oder (seltener) der Metallhalogenide hergestellt.



Als Reduktionsmittel werden in der Literatur beschrieben:

- a) Alkalimetallamalgam (25,26)
- b) Alkalimetalle (in einem Zustand mit großer Oberfläche)
 - aa) Lithiumdraht (27)
 - bb) Natriumsuspension (28)
 - cc) flüssige Natrium-Kalium-Legierung ($NaK_{2,8}$) (29,30)
- c) Magnesiumpulver (evt. unter Zusatz von Dibromethan) (Grignard-Methode) (31)
- d) Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak
- e) Alkalimetalle in Hexamethylphosphorsäuretriamid (32)
- f) Trialkylhydridoborate (33)

Allein schon aus der großen Zahl der vorgeschlagenen Reduktionsmittel kann man schließen, daß keine Variante voll befriedigend ist.

Das klassische Reduktionsmittel ist Natriumamalgam, das in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder anderen Ethern meistens glatt und in guter Ausbeute die Anionen liefert. Als Nachteile sind zu nennen: die manchmal etwas langen Reaktionszeiten, die großen Mengen an Quecksilber, die praktisch als Ballast mitgeschleppt werden, und das Auftreten von quecksilberhaltigen Nebenprodukten, sowohl von Quecksilber-Übergangsmetall-Verbindungen ⁽³⁴⁾ als auch von Quecksilberorganen, die manchmal kaum abtrennbar sind. Daneben ist die Herstellung und Handhabung des Amalgams selbst nicht problemlos.

Die Verwendung von Alkalimetallen in feinverteilter Form ist an sich das sauberste (und auch billigste) Verfahren, da keine schwer abtrennbaren Nebenprodukte entstehen. Jedoch sind die Handhabungsprobleme bei diesen Reduktionsmitteln, vor allem bei der flüssigen Natrium-Kalium-Legierung, noch größer als bei der Amalgam-Methode. Die Reduktion mit Lithiumdraht ist im Vergleich dazu zwar harmlos, wird aber als nicht besonders verlässlich beschrieben ⁽¹⁹⁾, wahrscheinlich weil kaum Draht geeigneter Qualität zur Verfügung steht.

Ähnliche Probleme scheinen die Ursache zu sein, daß die Grignard-Methode bis jetzt keine allgemeine Verwendung gefunden hat; sie erfordert sehr lange Reaktionszeiten (evt. mehrere Tage), wenn das verwendete Magnesiumpulver nicht genügend feinteilig ist.

Alkalimetalle in Ammoniak oder in HMPT als Reaktionsmedium sind noch erheblich reaktiver als in dem üblicherweise verwendeten THF. Man kann darin auch Anionen herstellen, die nach den klassischen Verfahren nicht zu erhalten sind ^(32,35). Beide Solvenzien sind aber gute Lewis-Basen, die als Komplexliganden fungieren und so die Bildung unerwünschter Nebenprodukte bewirken können. Ammoniak kommt außerdem kaum als Reaktionsmedium für die weitere Umsetzung der gebildeten Anionen in Frage (wegen der Reaktivität gegenüber Elektrophilen), während HMPT den zusätzlichen Nachteil hat, daß seine Abtrennung von den Reaktionsprodukten oft schwierig ist. (Ammoniak wurde bisher nur als Reaktionsmedium zur Synthese von Dianionen beschrieben ^(36,37); es spricht aber nichts gegen seine prinzipielle Eignung für die Darstellung von Monoanionen.)

Die Reduktion mit Trialkylhydridoboraten ($M^+HBR_3^-$: $M = Li$, $R = Et$; $M = K$, $R = nBu$) ist ein recht neues Verfahren; die Reagenzien sind käuflich, wenn auch noch relativ teuer.

Einfache Boranate (wie $NaBH_4$) eignen sich in der Regel nicht zur Herstellung der Anionen; sie liefern andere Produkte ⁽¹⁸⁾.

Für die Reduktion einkerniger Carbonylkomplexe zu Dianionen (unter CO-Abspaltung) stehen im Prinzip dieselben Methoden zur Verfügung.



15

16

z.B. a : n = 5 , M = Fe

b : n = 6 , M = Cr

c : n = 6 , M = Mo

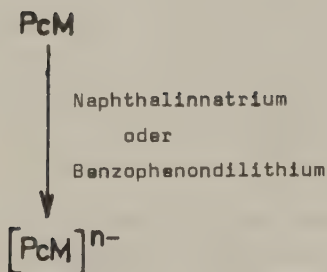
d : n = 6 , M = W

Allgemein angewendet werden die Amalgammethode ⁽³⁸⁾ (mit den ziemlich schwer reduzierbaren Hexacarbonylen 15b-d reagiert nur Cäsiumamalgam genügend schnell ⁽³⁹⁾), ferner die Reduktion mit Alkalimetallen in Ammoniak oder HMPT ^(35-37,39). Für 15a eignet sich nach Collman ^(40,41) am besten eine Natriumsuspension in Dioxan mit einer katalytischen Menge Benzophenon als Elektronen-Überträger.

1.2 Radikalanionen aromatischer Verbindungen als Reduktionsmittel zur Synthese von Metallaten

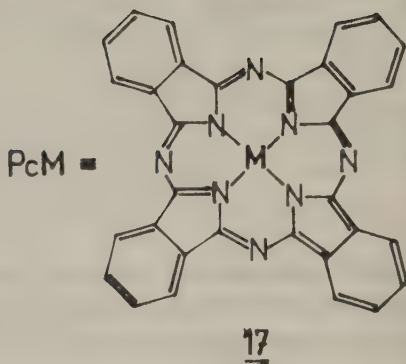
Es ist lange bekannt, daß die tiefgefärbten Lösungen der Radikalanionen (oder auch mehrfach geladener Teilchen), die bei der Reaktion von Alkalimetallen mit Naphthalin, Anthracen und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Verbindungen wie Benzophenon in Ethern entstehen, starke Basen und Reduktionsmittel darstellen. Als solche werden sie auch oft in der organischen Chemie eingesetzt ^(42,43). Erstaunlicherweise wurde eine Verwendung dieser Systeme in der Chemie der Übergangsmetallkomplexe nur in wenigen Fällen beschrieben. Erwähnt sei die Reduktion der Phthalocyanin-komplexe 17 mit Naphthalin-natrium oder Benzophenon-dilithium, die zu anionischen Komplexen führt ^(44,45).

Es lag deshalb nahe, die Verwendbarkeit aromatischer Radikalanionen zur Herstellung von Metallaten einmal systematisch zu überprüfen,



a : M = Co , n = 1

b : M = Fe , n = 2



Es wurden die Alkalimetalladdukte der folgenden Verbindungen (die alle relativ billig zur Verfügung stehen) hergestellt und eingesetzt

Verbindung	Symbol für das Reduktionsmittel
Naphthalin	na
Phenanthren	pe
Anthracen	an
Pyridin	pi
Benzophenon (Monoanion)	be
(Dianion)	bi
Fluorenon	

Als Alkalimetall wurde in der Regel Natrium verwendet, beim Naphthalin auch Lithium oder Kalium, beim Benzophenon immer Lithium. Als Lösungsmittel diente stets THF.

1.2.1 Herstellung von Übergangsmetallmonoanionen mit Hilfe der Anionen von Naphthalin, Phenanthren und Anthracen

Es zeigte sich, daß die Radikalanionen der (heteroatomfreien) aromatischen Kohlenwasserstoffe sehr gut zur Reduktion der eingesetzten dimeren Komplexe 13 geeignet sind, während die anderen Systeme hierfür nur bedingt verwendet werden können.

Tabelle 1 (S.10-12) gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche.

Bemerkungen zum Verfahren:

- Herstellung und Eigenschaften der Reduktionsmittel:

Die Lösungen der Radikalanionen können einfach und gefahrlos hergestellt werden (Eintragen der Alkalimetalle in eine THF-Lösung der Aromaten ⁽⁴²⁾). Auch ihre Handhabung ist relativ unproblematisch; es ist nur auf den vollständigen Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu achten. Die Lösungen können auch einige Zeit aufbewahrt werden, wenn auch nicht unbegrenzt. Lösungen, die älter als 4 Wochen sind, können meistens nicht mehr verwendet werden.

- Reaktionsverlauf

Die Reduktion erfolgt augenblicklich, auch bei tieferen Temperaturen. (Für die Reaktion benötigt man also nur einen Bruchteil der Reaktionszeiten, die die in der Literatur beschriebenen Verfahren aufweisen.) Die intensive Farbe der Radikalanionen verschwindet sofort beim Zutropfen ihrer Lösungen zu der der Komplexe. Die Carbonylkomplexe 13b und 13c geben dabei hellgelbe bis orangefarbene oder schwacholiv gefärbte Lösungen, die Cyclopentadienyl-carbonylkomplexe 13a, d und e dagegen meist sehr dunkelgefärbte (die fälschlicherweise eine vollständige Zersetzung vermuten lassen könnten).

Bei 13b, c und e muß die Reduktion unbedingt bei tiefer Temperatur (-70° bis -40°C) durchgeführt werden, da sonst Nebenreaktionen (CO-Entwicklung) auftreten, die die Ausbeute erheblich herabsetzen.

Tabelle 1: Reduktionen mit Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe und ähnlichen Systemen;
Herstellung von Übergangsmetallkomplexanionen und ihre Umsetzung.

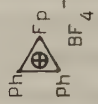
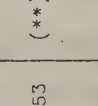
Ausgangs- komplex	Reduktions- mittel	Metallat	Elektrophil	Endprodukt	(*) %	Lit.	Bemerkungen
$[(cp)Fe(CO)_2]_2$ $\equiv Fp_2$ <u>13a</u>	an	$[(cp)Fe(CO)_2]^-$ $\equiv Fp^-$ <u>7a</u>	PhCH ₂ Cl	PhCH ₂ Fp	61	(46)	
	pi				52		
	be				42		
	na(K ⁺)		MeI	MeFp	72	(26)	Fp ⁻ K ⁺ als Zwischenprodukt isoliert
	an				79		
	be				60		
	pe		nBuBr	BuFp	63	(**)	
	pe		Me ₃ SiCl	Me ₃ SiFp	55	(47)	
	an				68		
	na		MeCOCl	MeCOFp	56	(48)	
	na		PhCOCl	PhCOFp	52	(49)	
	bi		 Cl	 Fp	29	(21)	
FpCl <u>14a</u>	na				53	(**)	Endprodukt: nach Zugabe von HBF ₄ ·Et ₂ O
	na(Li ⁺)		(FpCl)	Fp ₂	94		Zugabe von 1 Reduktions-äquivalent na(Li ⁺)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Edukt	Red.	Metallat	Elektrophil	Endprodukt	%(*)	Lit.	Bemerkungen
$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ <u>13b</u>	na	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	-	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$	90		<u>7b</u> isoliert
	na	<u>7b</u>	Ph_3SnCl	$\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	38	(50)	wegen Reduktion bei RT geringe Ausbeute
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <u>13c</u>	na	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	Ph_3SnCl	$\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$	84	(51)	
	na	<u>7c</u>	PhCH_2Cl	$\text{PhCH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$	63	(52)	<u>7c</u> als Zw.Pr. isoliert
	na		$\text{Ph} \begin{array}{c} \text{OMe} \\ \oplus \\ \text{FSO}_3^- \end{array}$	$\text{Ph} \begin{array}{c} \oplus \\ \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \text{BF}_4^- \end{array}$	59	(**)	Endprodukt: nach Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
	na		$\text{Et}_2\text{N} \begin{array}{c} \oplus \\ \text{Cl} \\ \text{FSO}_3^- \end{array}$	$\text{Et}_2\text{N} \begin{array}{c} \oplus \\ \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \text{ClO}_4^- \end{array}$	52	(**)	
$[(\text{cp})\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ <u>13d</u>	na	$[(\text{cp})\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$	Ph_3SnCl	$\text{Ph}_3\text{SnMo}(\text{cp})(\text{CO})_3$	81	(53)	
	na	<u>7d</u>	} MeI	$\text{MeMo}(\text{cp})(\text{CO})_3$	58	(26)	<u>7d</u> als Zw.Pr. isoliert
	an				70		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Edukt	Red.	Metallat	Elektrophil	Endprodukt	%(*)	Lit.	Bemerkungen
$[(cp)Ni(CO)]_2$ <u>11e</u>	na	$[(cp)Ni(CO)]^-$	Ph_3SnCl	$Ph_3SnNi(cp)(CO)$	66	(**)	Ausbeute gering wegen Zers. bei Dest.
	pe an	<u>7e</u>	} $MeCOCl$	$MeCONi(cp)(CO)$	16 21	(**)	
	pe			$EtCONi(cp)(CO)$	14	(**)	
	na		$PhCOCl$	$PhCONi(cp)(CO)$	>40	(**)	Verb. wurde nicht rein isoliert
$Fe(CO)_5$ <u>15a</u>	be	$[Fe(CO)_4]^{2-}$	Ph_3SnCl	$(Ph_3Sn)_2Fe(CO)_4$	42	(54)	
	bi	<u>16a</u>	Me_2N-CH^+-Cl Cl^-	$Me_2N-CH=Fe(CO)_4$	52	(55)	
	bi		Et_2N Et_2N  Cl ClO_4^-	Et_2N Et_2N  $Fe(CO)_4$	45	(**)	

(*) Die Ausbeuteangaben beziehen sich bei den Dreiringkomplexen auf die eingesetzten Cyclopropenylumsalze, sonst immer auf die Ausgangskomplexe.

(**) Lit.: diese Arbeit (Daten der neuen Verbindungen s. Kap. 2 und 5, bzw. exp. Teil)

- Isolierung der Metallate

Die Metallate 7b, c und d können relativ leicht durch Zugabe unpolarer Lösungsmittel (Hexan) aus der Reaktionslösung ausgefällt werden. (7c scheidet sich dabei zunächst meist ölig ab, kristallisiert aber nach einiger Zeit.) Bei 7a ist das nur möglich, wenn Kalium das Gegenion ist, und 7e scheint für eine Isolierung zu empfindlich zu sein.

Die Metallate wurden meistens aber nicht als solche isoliert, sondern gleich in situ mit Elektrophilen (z.B. Alkylhalogeniden) zu entsprechenden Derivaten umgesetzt.

- Isolierung der Derivate der Komplexanionen

Die aus der Umsetzung hervorgehenden Reaktionsgemische, die neben dem gewünschten Produkt noch die bei der Reduktion zurückgebildeten Aromaten, Alkalimetallsalze und Nebenprodukte enthalten, können in der Regel leicht durch chromatographische und/oder thermische Trennungungsverfahren oder durch fraktionierte Kristallisation aufgearbeitet werden. Man kann das Reduktionsmittel meistens so wählen, daß entweder das Produkt als leichter flüchtige Komponente abdestilliert bzw. sublimiert werden kann, oder der Aromat. (Die Aromaten können fast quantitativ wiedergewonnen werden.) Die Aufarbeitung gestaltet sich oft besonders einfach, wenn es sich bei dem Aromaten um Anthracen handelt, da dieses in den meisten Solvenzien nur sehr wenig löslich ist. (In diesem Zusammenhang wäre auch an die Möglichkeit zu denken, höhere, noch schwerer lösliche Aromaten zu verwenden, wie Tetracen, Pentacen, u.a., die aber nicht mehr so billig zur Verfügung stehen wie die niederen und die deshalb nicht getestet wurden.)

- Ausbeuten

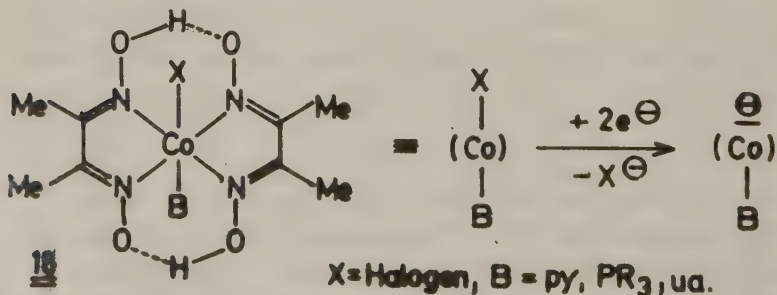
Als etwas nachteilig ist zu bewerten, daß die Ausbeuten meist geringfügig kleiner sind (0-15 %) als bei den klassischen Methoden. Das liegt vor allem daran, daß die Einhaltung der Stöchiometrie, besonders bei kleineren Ansätzen, etwas schwierig ist; ein Überschuß an Reduktionsmittel darf nicht verwendet werden (wie es z.B. mit Natriumamalgam möglich ist).

Andererseits kann man mit diesem neuen Verfahren ein Anion (bzw. dessen Derivate) in guter Ausbeute herstellen, das nach den alten Methoden nicht oder nur in sehr schlechter Ausbeute zu erhalten ist: das Carbonyl-cyclopentadienyl-nickel-Anion (7a) (s.5.20).

- Einschränkungen des Verfahrens

Die normalerweise so einfache Methode gestaltet sich komplizierter, wenn die gewünschten Endprodukte so empfindlich sind, daß sie sich bereits bei den Trennungsoperationen zersetzen, oder wenn sie mit den bei der Reduktion zurückgebildeten Aromaten weiterreagieren. So scheint Anthracen mit den Alkylderivaten der Anionen 7b und c zu reagieren, die im Fall des Kobalts ohnehin schon eine sehr geringe Stabilität aufweisen. (Die Natur der dabei entstehenden Produkte wurde nicht untersucht.) Man kann sich in solchen Fällen dadurch behelfen, daß man, wie oben beschrieben, das Metallat zunächst vom Aromaten abtrennt und isoliert, und dann erst mit dem Elektrophil umsetzt.

Überhaupt nicht mehr anwendbar ist das Verfahren dann, wenn das zur Reduktion verwendete Radikalanion noch andere Reaktionen bewirken kann, z.B. eine Deprotonierung. So konnten Cobaloxim-Anionen (Bis-dimethylglyoximato-cobaltate) nicht hergestellt werden, die nach Schrauzer leicht durch Alkalimetallreduktion aus den zugrundeliegenden Halogeniden erhältlich sind ⁽⁵⁶⁾:



Wahrscheinlich wirkt Naphthalinnatrium entweder an den Methyl- oder an den Hydroxylgruppen von 18 deprotonierend und führt damit letztlich die Zersetzung herbei. Ersetzt man diese Gruppen durch andere Reste, bei denen eine Deprotonierung nicht ohne weiteres möglich ist, dann kann Reduktion erfolgen, wie das oben erwähnte Beispiel der Phthalocyaninkomplexe 17 zeigt (s.S.7,8).

Abgesehen von diesen Einschränkungen kann die Reduktionsmethode über Radikalanionen als eine sehr schnelle, zeitsparende, einfache, billige und problemlose bezeichnet werden, mit der sicherlich auch noch andere Komplexanionen als die hier untersuchten aus den entsprechenden Dimeren oder Halogeniden hergestellt werden können, z.B. $[(cp)Cr(CO)_3]^-$, $[(cp)W(CO)_3]^-$, $[(cp)Cr(NO)_2]^-$, $[(cp)Ru(CO)_2]^-$, $[(R_3P)Co(CO)_3]^-$, $[V(CO)_6]^-$ (aus dem monomeren Neutralkomplex), etc.

1.2.2 Versuche zur Synthese von Komplexanionen mit anderen Radikalanionensystemen

Diese Versuche wurden nur mit Fp_2 (13a) als Substrat durchgeführt.

1.2.2.1 Pyridinnatrium

Das Radikalanion des Pyridins scheint, zumindest in THF, keine große Stabilität zu haben und dimerisiert relativ schnell. Dabei entstehen sehr dickflüssige Suspensionen, in denen die vollständige Auflösung des Alkalimetalls behindert ist und deren Handhabung ziemlich schwierig ist. Das Dianion scheint aber noch reduzierende Eigenschaften zu haben: Gibt man 13a zu einer solchen Suspension, so löst sich der Niederschlag wieder auf, und nach Zugabe von Benzylchlorid kann man in mäßig guter Ausbeute Benzyl-Fp isolieren (s. Tabelle 1).

1.2.2.2 Benzophenonlithium und Benzophenondilithium

Das Ketyl des Benzophenons reduziert 13a, wenn überhaupt, nur sehr langsam. Die blaue Farbe der Mischung der beiden Komponenten ist auch nach 24 Stunden noch nicht verschwunden. Erst bei Zugabe eines Alkylhalogenids erfolgt schnelle Reaktion und man kann das Alkyl-

Derivat des Komplexes erstaunlicherweise in mäßiger Ausbeute erhalten.

Aus einem Vergleich der Reduktionspotentiale (s. Tabelle 2) ist zu schließen, daß leichter reduzierbare Komplexe wie 13b wesentlich besser mit Benzophenonlithium reagieren.

Das Dilithium-Addukt des Benzophenons reduziert zwar 13a sofort, aber nur unter Abgabe eines Elektrons, d.h. es entsteht das Ketyl, so daß die Verhältnisse hier noch komplizierter werden.

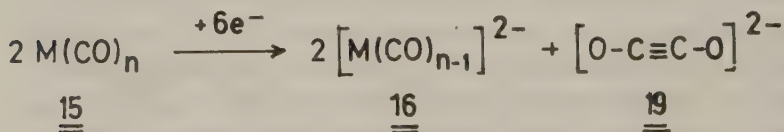
1.2.2.3 Fluorenonnatrium

Das Radikalanion des Fluorenonns ist noch weniger reaktiv als das des Benzophenons ⁽⁶²⁾. Nach Zugabe von Methyliodid oder Trimethylchlorosilan zu einer Mischung der Lösungen von 13a und Fluorenonnatrium konnten keine Komplexe isoliert werden.

1.2.3 Reduktion einkerniger Carbonylkomplexe zu Dianionen

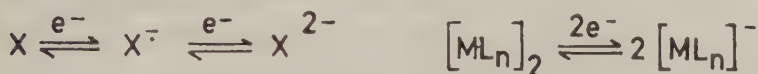
1.2.3.1 Mit Naphthalinnatrium

Naphthalinnatrium reagiert sowohl mit Eisenpentacarbonyl als auch mit den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram. Allerdings scheint es auch einen Teil des freiwerdenden Kohlenmonoxids zum Acetylendiolat 19 zu reduzieren. (Diese Reaktionsweise ist auch von der Reduktion mit Alkalimetall in Ammoniak bekannt ⁽⁶³⁾.)



Bisher gelang es nicht, das Carbonylmetallat vom Acetylendiolat und anderen ionischen Verunreinigungen sauber abzutrennen. Die weitere Umsetzung des Metallats in Gegenwart der Nebenprodukte brachte keine brauchbaren Ergebnisse.

abelle 2: Reduktionspotentiale von Radikalanionen und Dianionen
aromatischer Kohlenwasserstoffe und anderer Systeme,
sowie von Metallatanionen (nach Literaturdaten, s.u.)



	$E_1(X/X^{\cdot-})$ $\frac{1}{2}$	$E_1(X^{\cdot-}/X^{2-})$ $\frac{1}{2}$		E_1 (Volt) $\frac{1}{2}$
triphenyl	2.80		(cp)Ni(CO) $^-$	2.4
naphthalin	2.60		(cp)Ru(CO) $_2^-$	2.6
phenanthren	2.48		(cp)Fe(CO) $_2^-$	2.2
anthracen	1.98	2.44	Re(CO) $_5^-$	2.3
tetracen	1.58	1.93	Mn(CO) $_5^-$	1.7
pyridin	2.55		(cp)Mo(CO) $_3^-$	1.4
chinolin	2.1		(cp)Cr(CO) $_3^-$	1.3
benzophenon	1.75	2.0	Co(CO) $_4^-$	1.0

Die Halbwellenpotentiale der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden in einer Mischung aus 96 % Dioxan und 4 % Wasser gemessen (57,58), die der Verbindungen mit Heteroatomen in Dimethylformamid (mit $t_4N^+I^-$ als Leitsalz) (59,60) und auf das erstere System extrapoliert. Diese Werte sind auf die Kalomelelektrode bezogen.

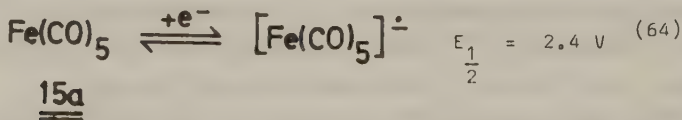
Die Werte der Übergangsmetallkomplexe wurden in Dimethoxyethan (mit $t_4N^+ClO_4^-$ als Leitsalz) bestimmt und sind auf die Silber-Silberchlorid-Elektrode bezogen (61). (Die Silberchloridelektrode hat ein um 0.0455 V negativeres Normalpotential.)

Die Reduktionspotentiale der beiden Klassen sind also nicht exakt miteinander vergleichbar (zumal da bei der Verwendung von Alkalimetallkationen als Gegenionen noch weitere Abweichungen auftreten), geben jedoch eine ungefähre Vorstellung, welche Radikalanionen welche Dimeren zu reduzieren vermögen.

1.2.3.2 Reduktion von Eisenpentacarbonyl mit Benzophenon-lithium und -dilithium

Bei der Reduktion von 15a nach Collman (40,41) wird Benzophenon als Elektronenüberträger verwendet, d.h. das Ketyl (evt. auch das Dianion) ist die eigentliche elektronenliefernde Spezies. Es ist nun naheliegend, dieses Verfahren dadurch zu vereinfachen, daß man von vornherein eine Lösung des Radikalanions als Reduktionsmittel verwendet. Tatsächlich wird 15a durch Benzophenonlithium bei Raumtemperatur glatt reduziert (auch das Dilithiumaddukt ist geeignet). Die intensiv blaue (bzw. rotviolette) Farbe des Reduktionsmittels verschwindet sofort beim Zutropfen zu einer Lösung von 15a; gleichzeitig kommt es zu einer starken Gasentwicklung. Merkliche Mengen an Acetylendiolat wurden nicht gefunden. (Das Reduktionspotential des Benzophenon-monoanions bzw.-dianions scheint also nicht mehr auszureichen, um Kohlenmonoxid zu reduzieren.) Jedenfalls konnte das entstandene 16a in situ problemlos und in guter Ausbeute zu Derivaten umgesetzt werden (s. Tabelle 1). (Versuche zur Isolierung von 16a wurden nicht unternommen.)

Aus der Größe des Redoxpotentials des Übergangs von 15a in sein Radikalanion (eine Spezies, die die 18-Elektronen-Regel verletzt)



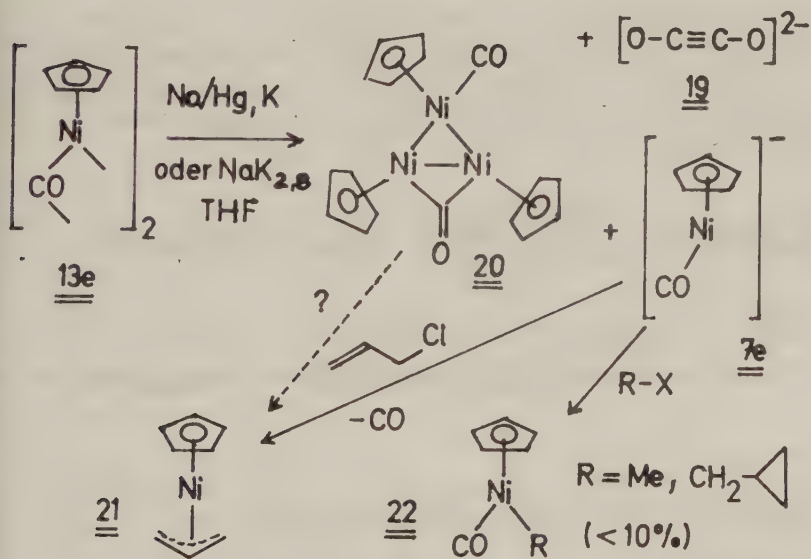
muß man folgern, daß es sich bei der Reduktion mit dem Ketyl nicht um eine einfache Elektronenübertragung handelt, an die sich erst hinterher die CO-Abspaltung anschließt. Wahrscheinlich kommt es mehr oder weniger gleichzeitig mit der Ladungsübertragung zur Lösung der Fe-CO-Bindung. Dafür spricht auch, daß die Reduktion von 15a mit dem Ketyl unterhalb -40°C praktisch eingefroren werden kann.

Die schwerer reduzierbaren Hexacarbonyle 15b-d werden, auch bei höherer Temperatur, nur noch vom Benzophenondilithium angegriffen, nicht mehr vom Monoanion.

2. Derivate des Carbonyl-cyclopentadienyl-nickels

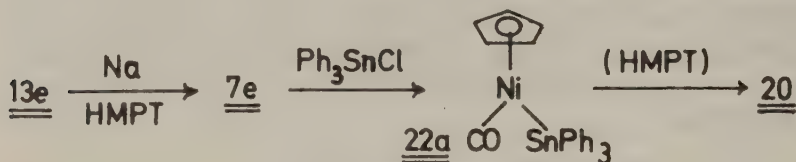
2.1 Literaturübersicht

Bei der Reduktion von 13e mit Alkalimetallen oder mit Natrium-amalgam (30,65) erhält man als Hauptprodukt den sehr stabilen, dreikernigen Komplex $(cp)_3Ni_3(CO)_2$ (20), daneben vermutlich noch das Acetylendiolat 19. In einigen Arbeiten (66,67) wird zwar angenommen, daß Derivate, die in guter Ausbeute isoliert werden konnten, wie der π -Allylkomplex 21, aus dem Anion 7e gebildet wurden, das dann ja in größerer Menge vorgelegen haben müßte. Jedoch ist ihre Bildung auch aus 20 erklärbar.

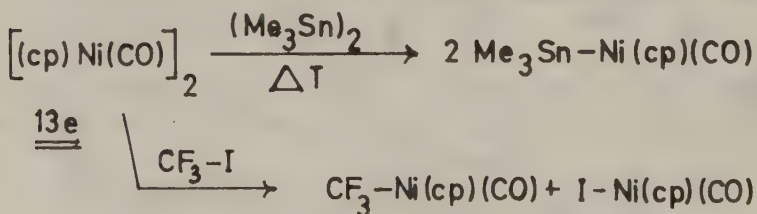


Andere Derivate 22, in denen der Rest $(cp)Ni(CO)$ noch vollständig erhalten geblieben ist, werden mit Ausbeuten von höchstens 10 % gewonnen. Es ist deshalb verschiedentlich bezweifelt worden, daß 7e bei diesen Reduktionsverfahren überhaupt auftritt (30).

Nur nach der Methode von Ellis ⁽³²⁾ ist 7e ohne Beimengung von 20 zu erhalten. Das Reaktionsmedium HMPT beeinflusst den weiteren Reaktionsverlauf allerdings erheblich: So konnte der Autor zwar nach Zugabe von Triphenylzinnchlorid den Komplex 22a IR-spektroskopisch nachweisen, aber nicht isolieren, da er sich unter diesen Bedingungen schnell unter Bildung von 20 zersetzte.



Da das Anion 7e bislang so schlecht zugänglich war, sind, außer den oben erwähnten, nur wenige Derivate in der Literatur beschrieben. Diese wurden auf anderem Wege gewonnen, meist durch direkte Reaktion des Dimeren 13e mit Elektrophilen; folgende Beispiele ^(66,68) seien erwähnt:

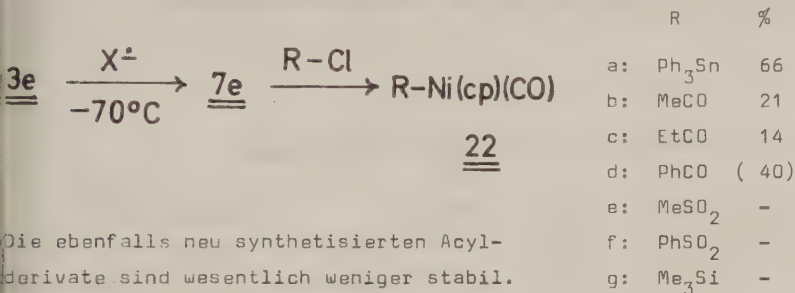


2.2 Neue Derivate des Carbonyl-cyclopentadienyl-nickels

2.2.1 Herstellung

Bei der Reduktion von 13e mit Radikalanionen wird auch bei optimaler Reaktionsführung der Cluster 20 gebildet, aber Hauptprodukt ist das gewünschte Anion 7e. Bei der Umsetzung mit Triphenylzinnchlorid erhält man wieder den Komplex 22a, der jetzt, da nicht HMPT, sondern THF als Solvens dient, isoliert werden kann. In reinem Zustand weist

22a, ein hellroter Feststoff, sogar eine beträchtliche Stabilität auf: Er kann bei 91-92°C ohne Zersetzung geschmolzen werden.



Die ebenfalls neu synthetisierten Acyl-derivate sind wesentlich weniger stabil.

Das Acetyl- und das Propionylderivat -

gelbe Öle, die sich durch einen sehr unangenehmen und außerordentlich intensiven Geruch auszeichnen - konnten durch HV-Destillation gereinigt werden, wobei aber schon teilweise Zersetzung erfolgte.

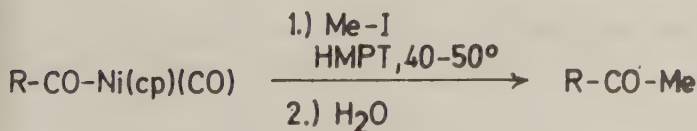
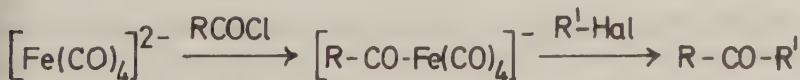
Das Benzoylderivat 22d konnte bislang nicht rein erhalten werden, da es sich unter den Bedingungen der thermischen Aufarbeitung vollständig zersetzt.

Es gelang nicht, die Sulfonylkomplexe 22e und f sowie das Trimethylsilylderivat 22g gemäß dem obigen Schema herzustellen.

2.2.2 Spektroskopische und chemische Eigenschaften

Die spektroskopischen Daten der Komplexe 22a-d sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Wie die Acyl-tetracarbonylferrate (40,41), die man z.B. aus 16a und Acylchloriden herstellen kann, reagieren auch die Acylkomplexe 22b-d mit Alkylhalogeniden unter Bildung von Ketonen; sie stellen damit ebenfalls maskierte Acylanionen dar.



Setzt man z.B. das Propionyl- oder das Benzoylderivat 22c bzw. d in HMPT mit Methyljodid um, so kann man nach wäßriger Aufarbeitung in guter Ausbeute Methylethylketon bzw. Acetophenon isolieren.

Tabelle 3: Spektroskopische Daten der Komplexe 22a-d

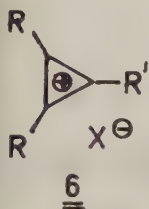
(cp)(CO)Ni-R	R	IR $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	1H -NMR δ ($CDCl_3$)	Massenspektrum *) (m/e)
<u>22a</u>	SnPh ₃	2005 (CS ₂)	5.31 (s, 5H) 7.15-7.7 (m, 15H)	502 (<1%, M ⁺) 474 (100%, M - CO) 351 (20%, Ph ₃ Sn) 188 (25%, (cp) ₂ Ni) 123 (30%, (cp)Ni)
<u>22b</u>	COMe	2025 1704 (CCl ₄)	2.60 (s, 3H) 5.38 (s, 5H)	194 (<1%, M ⁺) 188 (50%, (cp) ₂ Ni) 166 (10%, M - CO) 123 (100%, (cp)Ni) 43 (60%, MeCO ⁺)
<u>22c</u>	COEt	2025 1694 (CS ₂)	1.33 (t, 3H) 2.83 (q, 2H) 5.40 (s, 5H)	—
<u>22d</u>	COPh	2030 1667 (Öl)	5.44 (s, 5H) 7.25-8.25 (m, 15H)	—

*) Es sind nur die Peaks der am häufigsten vorkommenden Isotopen berücksichtigt (⁵⁸Ni, ¹²⁰Sn).

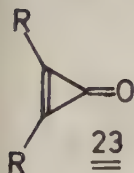
Elektronenenergie bei allen Massenspektren: 70 eV

3. Zur Herstellung von Cyclopropenyliumsalzen

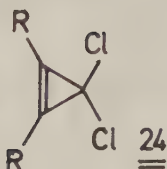
Für die Umsetzung mit Metallatanionen (und davon abgeleiteten Verbindungen) wurden folgende Cyclopropenyliumkationen und Cyclopropenone bzw. deren Derivate eingesetzt:



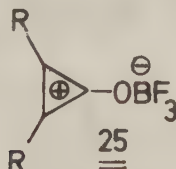
	R	R'	X
a :	Ph	Ph	Br, BF ₄ *)
b :	Ph	H	ClO ₄
c :	Ph	NEt ₂	ClO ₄
d :	Ph	OMe	FSO ₃
e :	Ph	Cl	BF ₄
f :	Ph	CO ₂ Et	BF ₄
g :	tBu	Me	ClO ₄
h :	tBu	OMe	FSO ₃
i :	Et ₂ N	Cl	ClO ₄
j :	iPr ₂ N	Cl	ClO ₄
k :	iPr ₂ N	H	ClO ₄



a : R = Ph
b : R = tBu



R = Ph



a : R = Ph
b : R = tBu

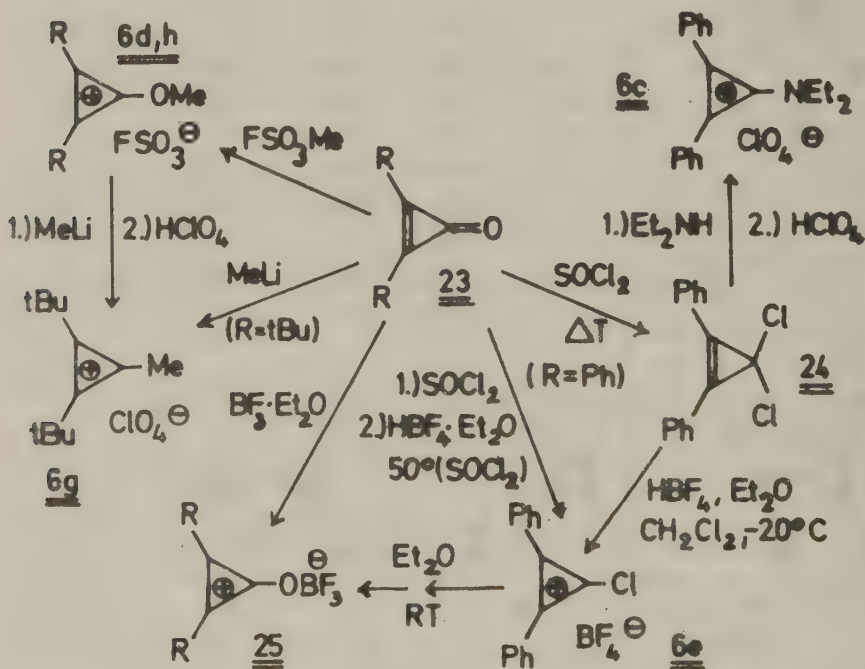
Der Großteil dieser Substanzen wurde nach Literaturvorschriften (70-80) synthetisiert.

Beim Verbindungstyp 25 handelt es sich um die Borfluoridaddukte der Cyclopropenone 23.

*) Bei der Nummerierung der Cyclopropenyliumsalze werden die Gegenionen hier wie im folgenden nicht speziell berücksichtigt.

Die Salze 6d und h wurden einfach durch Reaktion der Cyclopropenone mit Fluorsulfonsäuremethylester gewonnen.

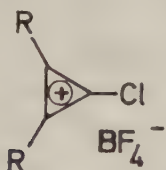
Das Salz 6g wurde nicht, wie in der Literatur beschrieben (72), durch Reaktion des Cyclopropenons 23b, sondern des Kations 6h mit Methylolithium dargestellt; obwohl ein Umweg, ist diese Reaktionsfolge mit einer Erhöhung der Ausbeute verbunden.



Das Chlor-diphenyl-cyclopropenylkation-tetrafluorborat (6e) wurde durch Umsetzung von 24 mit etherischer Fluoroborsäure gewonnen. Es stellte sich jedoch heraus, daß 6e als starkes Elektrophil oberhalb 0°C ziemlich schnell mit Ether reagiert; das Salz geht dabei letztlich in das recht stabile Borfluorid-Addukt 25a des Diphenylcyclo-

propenons (80) über ! Man kann diese Folgereaktion vermeiden, indem man Umsetzung und Aufarbeitung unterhalb -20°C durchführt. Einfacher ist es aber, 24, das ja aus 23a und Thionylchlorid gewonnen wird, noch in situ, d.h. in dem als Solvens verwendeten Thionylchlorid bei -50°C mit der Säure reagieren zu lassen. Unter diesen Bedingungen verflüchtigt (oder zersetzt ?) sich der Ether größtenteils, bevor er mit dem ausgefallenen Salz reagieren kann.

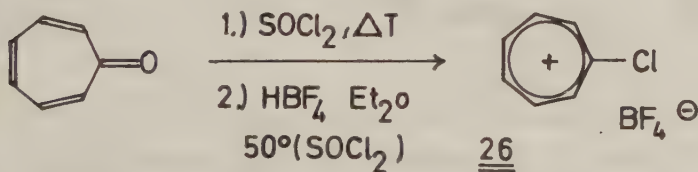
Dieses vereinfachte Verfahren eignet sich aber nur zur Herstellung von chloersubstituierten Kationen, die wie 6e sehr schwer löslich und nicht zu reaktiv sind. Die Kationen 6l und 6m



6l : R = tBu

6m : R = Cl

konnten mit dieser Methode nicht gewonnen werden, wohl aber das Chlor-cycloheptatrienylium-tetrafluoroborat 26:

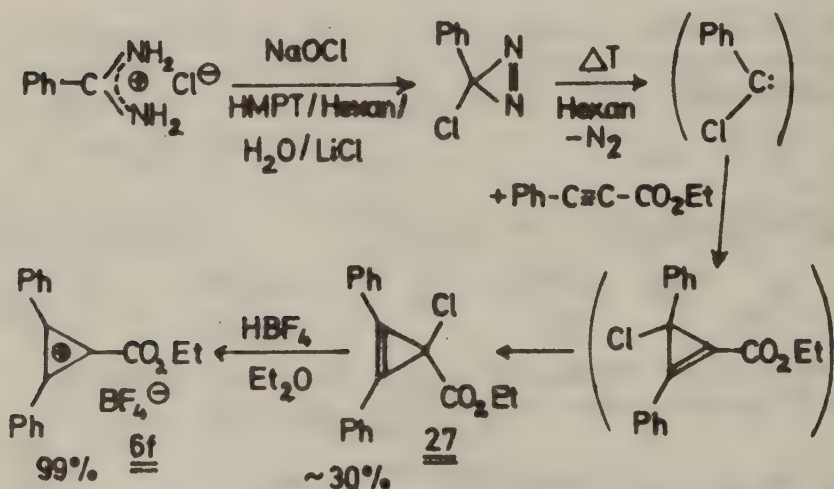


(26 ist in der Literatur erwähnt (81), seine Herstellung und Eigenschaften sind aber nicht beschrieben.)

Das donorsubstituierte Salz 6c wurde ähnlich wie andere aminosubstituierte Cyclopropenyliumsalze (75) durch Umsetzung von 24 mit Diäthylamin erhalten.

Ein akzeptorsubstituiertes Cyclopropenyliumsalz (analog 6f, nur als Äthylester) war erstmals von Weiß und Kölbl (82) und unabhängig von

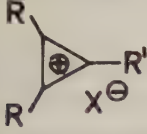
Domnin e.a.⁽⁸³⁾ synthetisiert worden. Beide Arbeitskreise gehen von der 2,3-Diphenyl-cyclopropencarbonsäure aus, die aus Diphenylacetylen und Diazoessigester (als den eigentlichen Edukten) erhalten und dann über eine vielstufige Reaktionsfolge mit schlechter Gesamtausbeute ($\leq 10\%$) in die gewünschte Verbindung übergeführt wird. Für 6f konnte nun eine wesentlich einfachere Synthese gefunden werden:



Nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren⁽⁸⁴⁾ wird Phenyl-chlor-diazirin in der Gegenwart von Phenylpropionsäureester thermisch zersetzt: Man erhält 1-Chlor-2,3-diphenyl-cyclopropencarbonsäureester (27); dieser braucht nur noch mit etherischer Fluoroborsäure umgesetzt zu werden, wobei quantitativ 6f ausfällt.

Tabelle 4 enthält die spektroskopischen Daten von einigen der hergestellten Salze.

Tabelle 4: Spektroskopische Daten einiger Cyclopropenylliumsalze

		IR (charakterist. Banden) (cm ⁻¹) Solvens		¹ H-NMR δ	Solvens
<u>6c</u>	R = Ph R' = NEt ₂ X = ClO ₄	1905 1601 1573 1411	(KBr)	1.54 (t, 6H) 4.07 (q, 4H) 7.7-7.95 (m, 6H) 8.0-8.2 (m, 4H)	CD ₃ CN
<u>6d</u>	R = Ph R' = OMe X = FSO ₃	1892 1600 1510 1434 1396	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN CD ₃ CN	4.89 (s, 3H) 7.7-7.95 (m, 6H) 8.15-8.4 (m, 4H)	CD ₃ CN
<u>6e</u>	R = Ph R' = Cl X = BF ₄	(*)		7.75-8.75 (m)	CH ₃ NO ₂
<u>6f</u>	R = Ph R' = CO ₂ Et X = BF ₄	1735 1600 1504 1420	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ NO ₂	1.57 (t, 3H) 4.71 (q, 2H) 7.7-8.2 (m, 6H) 8.45-8.75 (m, 4H)	CD ₃ CN
<u>6h</u>	R = tBu R' = OMe X = FSO ₃	1873 1508 1460 1412 1394 1371	CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN CH ₃ NO ₂	1.47 (s, 18H) 4.60 (s, 3H)	CDCl ₃
<u>25b</u>	R = tBu R' = OBF ₃ ⁻	1870 1523 1486 1465 1370	(KBr)	1.44 (s)	CDCl ₃

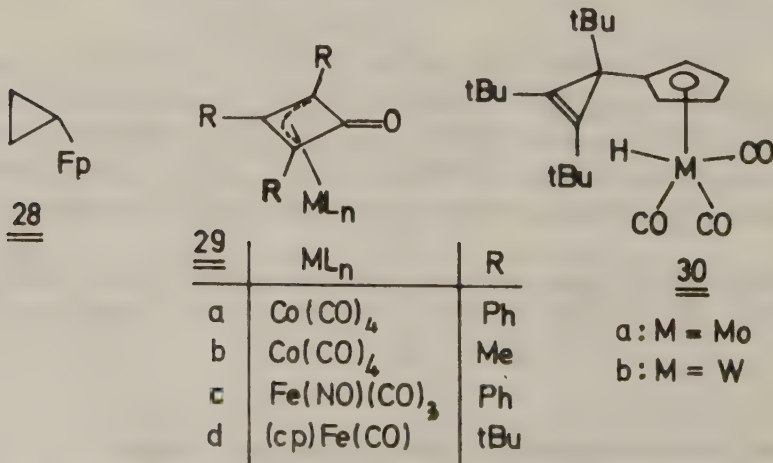
(*) 6e ist zu hygroskopisch, zu schwerlöslich und zu reaktiv, um unter den üblichen Bedingungen ein aussagekräftiges IR-Spektrum erhalten zu können.

4. α -Cyclopropenyl-Komplexe (1-Metallocyclopropene)

4.1 In der Literatur beschriebene Versuche

α -Cyclopropenylkomplexe 8 waren bisher nicht bekannt, obwohl Cyclopropylkomplexe wie z.B. 28 relativ leicht darstellbar sind (85). Versuche zur Umsetzung von alkyl- oder phenylsubstituierten Cyclopropenylum-Kationen mit Komplexanionen sind in der Literatur überraschend dürftig beschrieben; es wird angegeben, daß solche Versuche nicht zu Komplexen des Dreirings führten (23,86,87).

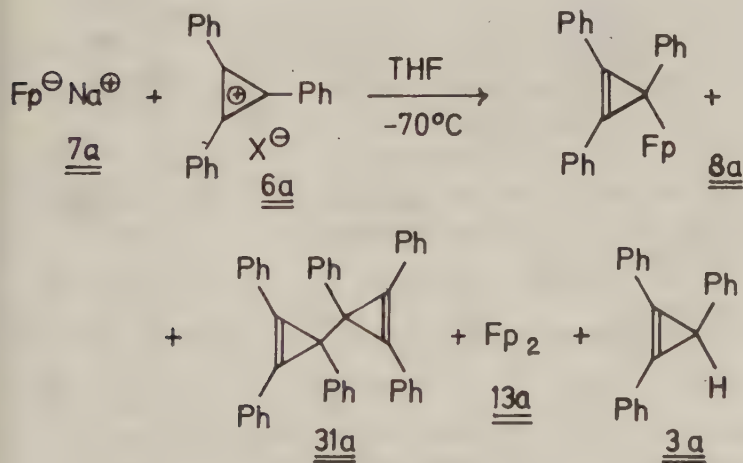
Genauer beschrieben sind nur Reaktionen mit dem Tetracarbonyl-cobaltat-Anion und dem Tricarbonyl-nitrosyl-ferrat-Anion, die aber unter Ringerweiterung zu Oxocyclobutenyl-Komplexen 29 führen (88-90). Definierte Komplexe liefert auch noch das Tri-*t*-butyl-cyclopropenylum-Kation: Mit 7a entsteht wieder ein Oxocyclobutenylkomplex 29d, während bei der Umsetzung mit Cyclopentadienyl-tricarbonylmolybdat bzw. wolframats das Kation den cp-Liganden unter Bildung der Hydridkomplexe 30 angreift (86). Mit dem Anion 7c wird dagegen bei tiefer Temperatur ein ionisch aufgebauter Komplex gebildet ($(tBu_3C_3^+Mn(CO)_5^-)$), der bei Raumtemperatur in Lösung allmählich in die Dimeren übergeht (13c und ein Dimeres des Dreirings); die Autoren vermuten, daß dabei ein α -Cyclopropenylkomplex durchlaufen wird, können ihn aber nicht nachweisen (87).



2. Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^1 -(1,2,3-triphenyl-
cyclopropenyl)-eisen

2.1 Herstellung

Bei der Reaktion des Cyclopropenylumsalzes 6a mit einer Lösung des Natriumsalzes von 7a entsteht tatsächlich der gewünschte Komplex 8a, und zwar in einer fast quantitativen Rohausbeute. Voraussetzung ist jedoch, daß die Reaktion unterhalb -70°C durchgeführt und ein Überschuß des Nucleophils verwendet wird (um Säurespuren zu beseitigen). Nach der Reinigung beträgt die Ausbeute noch 60 - 70 %. Als Nebenprodukte kann man die Dimerisierungsprodukte Fp_2 und Hexaphenylbicyclopropen (31a) nachweisen (wenn 6a als Bromid eingesetzt wird, gelegentlich auch noch Triphenylcyclopropen 3a).



Die Dimeren 13a und 31a entstehen zum größten Teil erst beim Aufarbeiten; wahrscheinlich katalysieren Säurespuren die Zersetzung von 6a; so treten sie auch bei säulenchromatographischer Aufarbeitung über Kieselgel vermehrt auf. Zu Hauptprodukten werden 13a und 31a aber, wenn man die oben genannten Reaktionsbedingungen nicht einhält.

Die Verbindung 8a ist eine kristalline, intensiv gelbe Substanz, die in Alkanen, Ether und Tetrachlorkohlenstoff nur sehr wenig, in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Methylenchlorid, THF und Schwefelkohlenstoff dagegen sehr gut löslich ist. Sie ist sehr luft-, licht- und wärmeempfindlich, vor allem in Lösung. Unterhalb von -20°C , unter Licht- und Sauerstoffausschluß ist sie in kristallinem Zustand jedoch unbegrenzt haltbar.

4.2.2 Diskussion von Spektren und Struktur

Die Lage der Carbonylbanden und der Schwingungen des Cyclopentadienyl-Rests im IR-Spektrum sowie die Lage des Signals der Cyclopentadienyl-Protonen im NMR-Spektrum (s. Tabelle 5) entsprechen völlig der Erwartung; sie decken sich im wesentlichen mit den Werten der einfachen Alkyl-Fp-Derivate (91,92).

Für die Struktur 8a spricht auch, daß die NMR-Signale der Phenylprotonen in zwei Gruppen aufgespalten sind: Die 4 zur Doppelbindung ortho-ständigen Protonen erscheinen bei tieferem Feld als die restlichen 11 Protonen. Diese Signalanordnung ist sehr ähnlich derjenigen, die man beim Triphenylcyclopropenyl-methyl-ether (32a) findet.

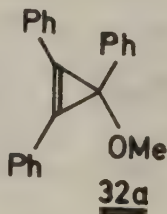


Tabelle 5: Spektrale Daten von 8a

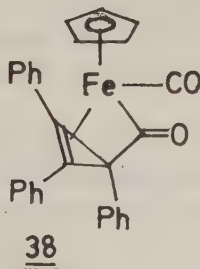
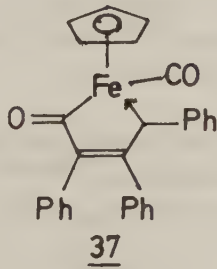
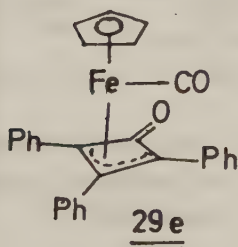
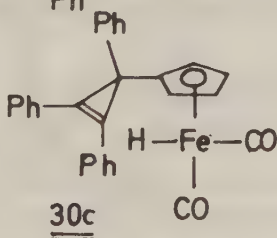
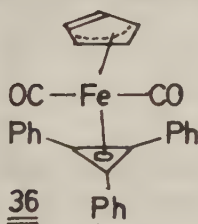
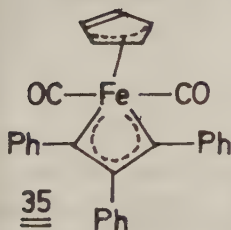
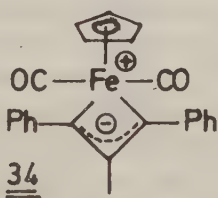
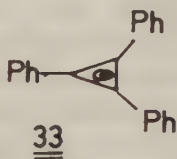
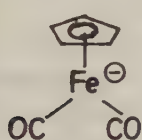
IR (cm^{-1})		$^1\text{H-NMR}$ (δ)
(in CS_2 , CCl_4 bzw. KBr)		(in CDCl_3 , 20°C bzw. CD_2Cl_2 , -90°C)
3075, 3050	C-H	4.65 (s, 5H)
1985, 1922	C=O	7.0 - 7.6 (m, 11H)
1779		7.7 - 8.0 (m, 4H)
1412, 840, 836, 830	} cp	

Massenspektrum: Nur die Peaks der Zersetzungsprodukte Hexaphenylbenzol (M^+ 534) und Ferrocen (M^+ 186)

etwas unerwartet ist lediglich die sehr geringe Intensität der cyclopropen-Ringschwingung bei 1779 cm^{-1} im IR-Spektrum, die noch dazu nur im Preßlingspektrum, nicht in Lösung zu beobachten ist.

Die spektralen Daten und die passenden Werte der Elementaranalyse allein beweisen die Struktur 8a noch nicht. Von den Alternativstrukturen, die von verschiedenen Seiten vorgeschlagen wurden, seien nur diejenigen diskutiert, die der 18-Elektronen-Regel gehorchen:

Die ionische Struktur 33, die dem auf S.28 erwähnten Mangankomplex, der dem ebenfalls ionisch vorliegenden Komplex $\text{Ph}_3\text{C}_3^+ \text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3^-$ entspricht ⁽⁹³⁾, kann ausgeschlossen werden, weil die Spektren nicht dazu passen und weil die Substanz nicht mit Alkylierungsmitteln reagiert (s.u.). Letzteres müßte auch für eine Verbindung 34 gelten.



35 und 36 können als fluktuierende Strukturen verstanden werden; das cp-Signal im NMR könnte zwar bei Raumtemperatur als Singulett auftreten, müßte jedoch im Tieftemperaturspektrum aufspalten, was aber nicht zutrifft.

Für die Strukturen 29e und 30c gibt es Vorbilder in der Literatur (s.S.28). Gegen 30c spricht die Tatsache, daß Dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen-hydrid nicht stabil ist und unter Wasserstoff-Abspaltung dimerisiert. 29e, 37 und 38 werden wiederum eindeutig durch die Spektren ausgeschlossen.

Letzte Zweifel an der Richtigkeit der Struktur 8a, die im übrigen auch noch durch die Reaktionen des Komplexes bestätigt wird, konnten durch eine Röntgenstrukturanalyse ⁽⁹⁴⁾ beseitigt werden. Danach ergibt sich folgendes Bild (siehe auch Abb.1):

Die C-C-Bindungslängen des Dreirings (C2-C3 1.29, C1-C2 1.51, C1-C3 1.52 Å) stimmen mit den Werten des unsubstituierten Cyclopropens ^(95,96) sehr gut überein. Zwischen dem C-Atom 1 des Ringes und dem Eisen liegt eine σ -Bindung vor (2.09 Å). Die Phenylringe, die sich an der Doppelbindung befinden, sind nur wenig aus der Ebene des Dreirings herausgedreht (10 bzw. 18°). Auch alle anderen Bindungslängen und -winkel entsprechen weitgehend der Erwartung.

4.2.3 Reaktionen von 8a

4.2.3.1 Allgemeines

Die Reaktionen gewöhnlicher Alkyl-Fp-Derivate 39 sind nur mit den folgenden Elektrophilen gut untersucht ⁽⁹⁷⁾: Außer mit Protonsäuren, den Halogenen und verschiedenen Oxidationsmitteln ^(22,98,99) auch mit Schwefeldioxid ^(100,101), Quecksilber(II)chlorid ⁽¹⁰²⁾, Zinn(II)-chlorid ⁽¹⁰³⁾, Tetracyanethylen ⁽¹⁰⁴⁾ und Tritylsalzen ^(105,106).

Der übliche Verlauf dieser Reaktionen ist in Schema 1 (S.34) dargestellt.

Nur beim Allyl-Fp (10) sind auch Umsetzungen mit den verschiedensten organischen Elektrophilen beschrieben ⁽²²⁻²⁴⁾; die Reaktionen dieses Komplexes verlaufen aber nach einem speziellen Schema (s.S.4).

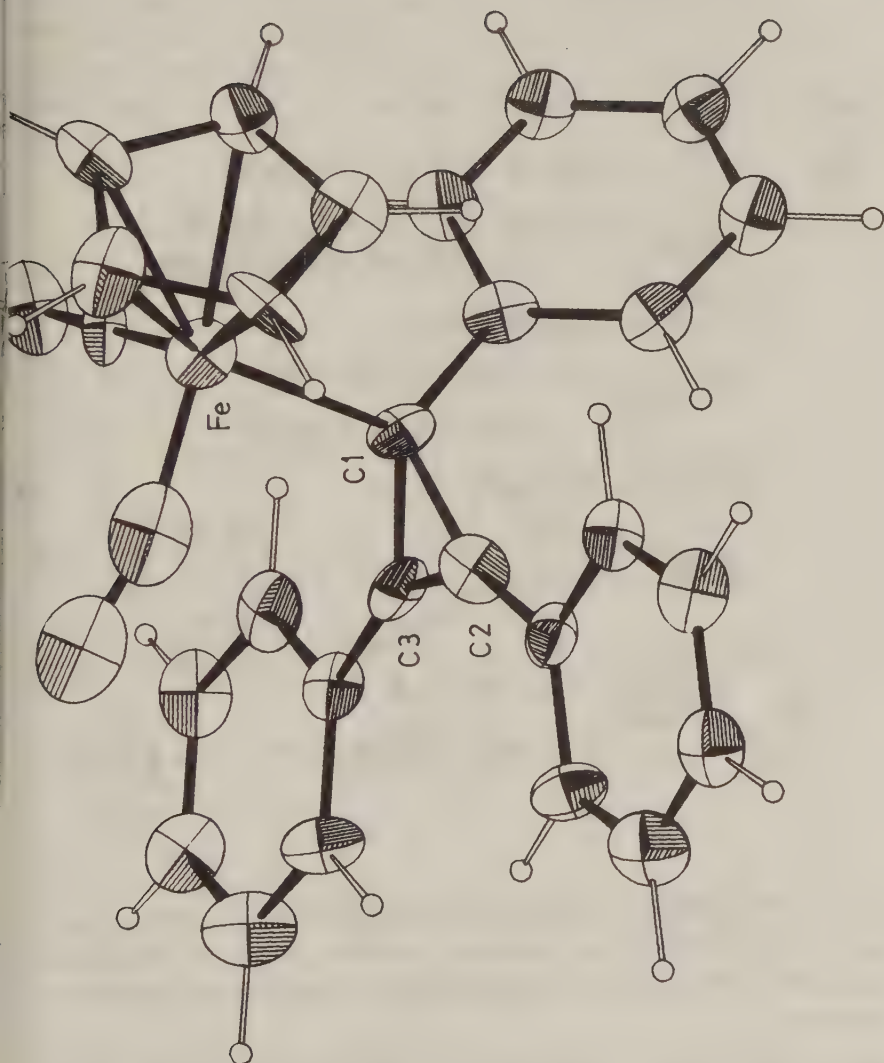
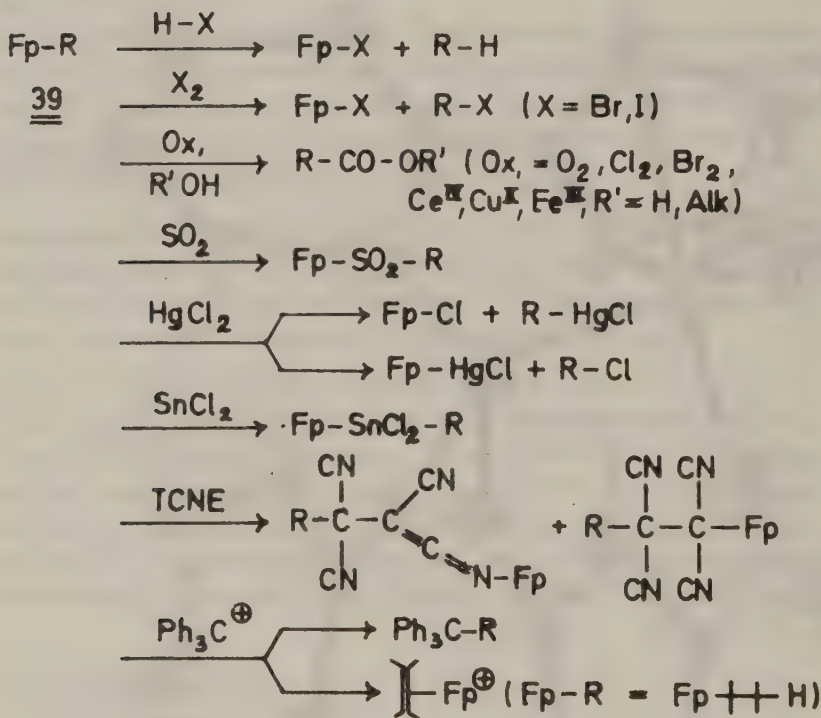


Abbildung 1: Molekülstruktur von 8a (ORTEP-Darstellung)

Schema 1: Verlauf der Reaktionen von Alkyl-Fp-Komplexen 39 mit Elektrophilen

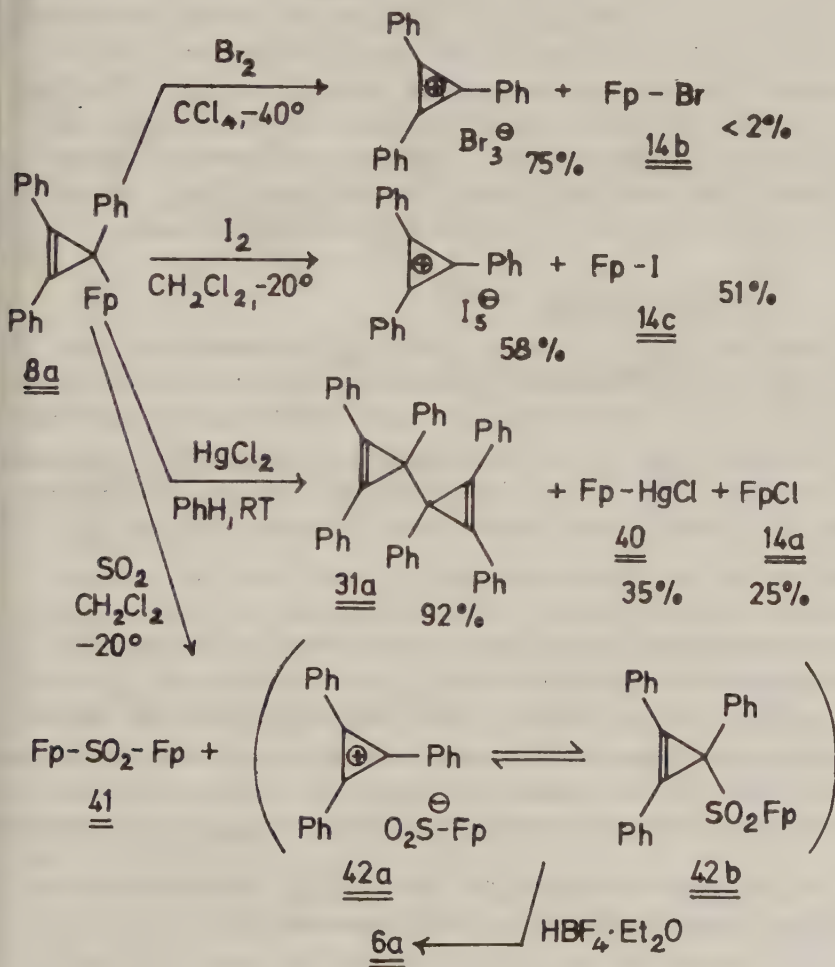


4.2.3.2 Reaktionen mit anorganischen Elektrophilen

Nach dem Vorbild der oben erwähnten Reaktionen wurde der Komplex 8a zunächst mit Brom, Iod, Schwefeldioxid und Quecksilber(II)chlorid umgesetzt.

Die Halogene führen, wie erwartet, zur Bildung der Cyclopropenylium-salze 6a (in Form der Polyhalogenide) und von Fp-Halogenid 14. (Letzteres konnte im Fall der Reaktion mit Brom nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden; wahrscheinlich erfolgt unter den Reaktionsbedingungen eine Weiteroxidation von 14b.)

Quecksilberchlorid, das im äquimolaren Ansatz zum größten Teil unum-
 gesetzt zurückerhalten wird, bewirkt die - wahrscheinlich radika-
 lisch verlaufende - Dimerisierung des Dreirings. Als Nebenprodukte
 findet man FpHgCl (40) (¹⁰⁷), FpCl (14a) und etwas elementares
 Quecksilber.



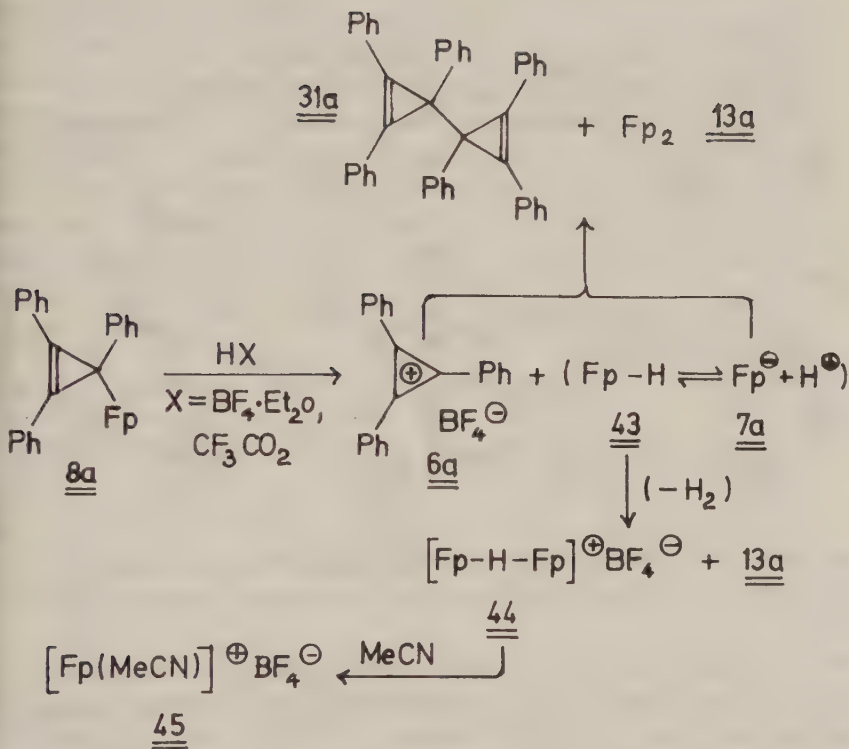
Bei der Umsetzung mit Schwefeldioxid erhält man neben einer geringen Menge von $\text{Fp-SO}_2\text{-Fp}$ (41) (¹⁰⁸) ein goldbraunes, nach kurzer Zeit erstarrendes Öl, dessen IR-Spektrum (KBr) auf die Cyclopropenylsalz-Struktur 42a hinweist: Neben den typischen Banden des Cyclopropenylsalzsystems zeigt es zwei sehr starke C=O-Banden bei 2080 und 2000 cm^{-1} sowie intensive breite S-O-Banden bei ca. 1200 und 1080 cm^{-1} , die auf das Anion Fp-SO_2^- deuten. Wegen des Fehlens der für 6a typischen Signale im NMR-Spektrum und wegen der leichten Löslichkeit in wenig polaren Solvenzien (Toluol oder $\text{Et}_2\text{O/CH}_2\text{Cl}_2$ 4:1) ist es wahrscheinlich, daß in Lösung die ionische Struktur 42a im Gleichgewicht mit der unpolaren Cyclopropenylstruktur 42b vorliegt. Es gelang nicht, die Verbindung rein zu erhalten und genauer zu charakterisieren, wohl wegen der Instabilität des Anions FpSO_2^- . Bei Zugabe von Fluoroborsäure zu 42 fällt 6a als Fluoroborat aus.

4.2.3.3 Reaktion mit Säuren

Mit Fluoroborsäure wird aus 8a das Kation 6a zurückgebildet. Das vermutlich daneben entstandene Fp-Hydrid 43 kann unter diesen Bedingungen nicht direkt nachgewiesen werden. Statt dessen findet man den dimeren Komplex 13a und einen reaktiven, kationischen Fp-Komplex, vielleicht 44 (¹⁰⁹), der mit Acetonitril den stabilen, kationischen Komplex 45 ergibt. Ferner entsteht noch etwas Bicyclopropen 31a.

Filtrierte man das ausgefallene $\text{6a}(\text{BF}_4^-)$ nicht sofort ab, sondern engt die Suspension ein, so löst es sich wieder auf, wobei nur die beiden Dimeren 13a und 31a gebildet werden, vermutlich über einen Radikalprozeß aus 6a und dem Anion 7a, das mit dem Hydrid 43 in Spuren im Gleichgewicht vorliegt. Diese Dimerisierungsreaktion scheint bereits durch geringste Säuremengen (also z.B. auch durch die Gefäßwände) katalysiert zu werden, so daß sich 8a in Lösung (auch bei tieferen Temperaturen) langsam unter Bildung von 13a und 31a zersetzt.

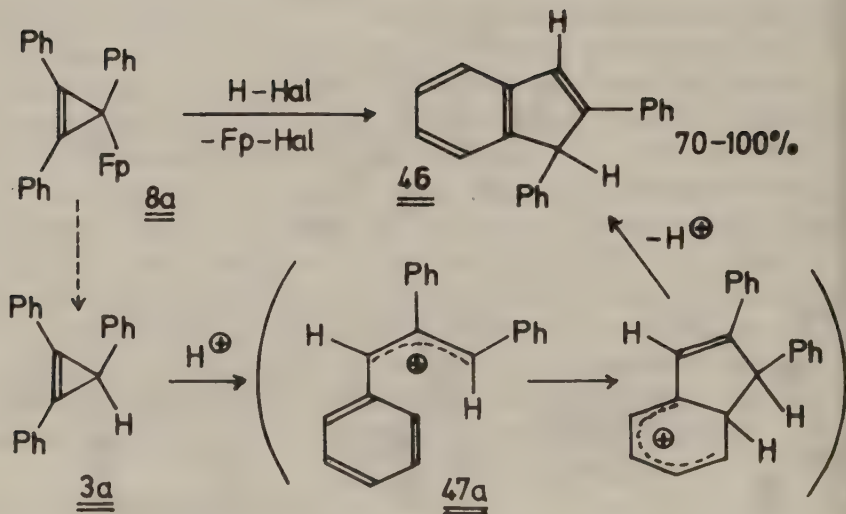
Mit Trifluoressigsäure erhält man ebenfalls 6a. (Die Nebenprodukte wurden bei dieser Reaktion aber nicht untersucht.)



Bei Anwesenheit von Anionen, die das Eisen besser zu koordinieren vermögen als BF_4^- oder CF_3CO_2^- , z.B. den Halogeniden, wird eine ganz andere Reaktion beobachtet: Es entsteht 1,2-Diphenyl-inden (46).

Diese Reaktion gleicht der von Breslow ⁽¹¹⁰⁾ beschriebenen Umlagerung von Triphenylcyclopropen (3a) in 46a, die über das 1,2,3-Triphenylallylkation (47a) verläuft, das aus 3a durch Angriff eines Protons an der Cyclopropen-Doppelbindung entsteht.

Es drängt sich nun die Annahme auf, daß bei der Protonierung von 8a in Gegenwart von Halogenid das Cyclopropen 3a als Zwischenstufe auftritt, was praktisch die gewünschte Umpolung darstellen würde,

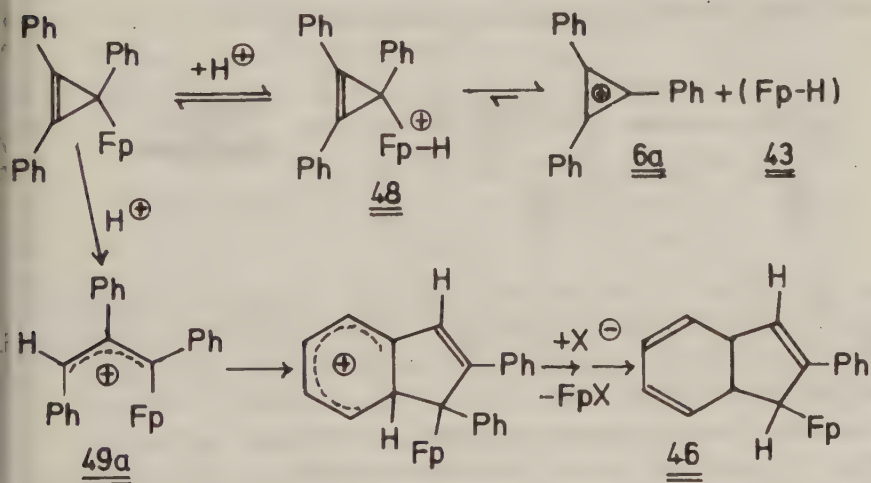


Dann könnte auch das verschiedenartige Reaktionsverhalten mit Fluoroborsäure und Trifluoressigsäure einigermaßen plausibel erklärt werden:

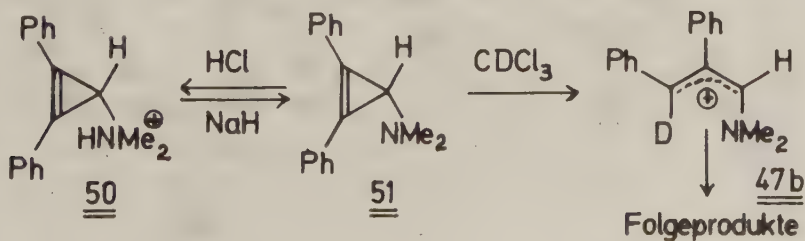
Darnach würde in jedem Fall zunächst das Metall protoniert. (Auch ein Angriff an einem O-Atom der Carbonylgruppen ist denkbar. Beide Möglichkeiten sind im Prinzip bekannt (20,97,111).) Mit einem schlecht koordinierenden (harten) Anion käme es dann nur noch zur Bindungsspaltung zwischen Eisen und Dreiring. In Anwesenheit eines Anions, das eine große Affinität zum Eisen hat, würde dagegen das Proton, wie bei Alkyl-Fp-Komplexen üblich, zum Kohlenstoff überwechseln; es entstünde 3a, das dann durch weitere Säure zum Inden 46 umgelagert würde.

Dagegen spricht aber, daß bei allen Protonierungsversuchen nie 3a gefunden wurde, auch dann nicht, wenn mit einem Unterschuß an Säure gearbeitet wurde. Sollte die Reaktion dennoch über 3a laufen, so würde das bedeuten, daß 3a gegen Säure empfindlicher ist als der Komplex 8a, was aber sehr unwahrscheinlich ist.

Wahrscheinlicher ist, daß nicht nur ein Gleichgewicht zwischen 8a und seiner am Eisen protonierten Form 48, sondern im Prinzip auch ein solches zwischen 48 und den daraus durch Fe-C-Bindungsspaltung hervorgehenden Produkten 6a und 43 besteht. Mit Tetrafluoroborat oder Trifluoracetat als Anion bleibt die Reaktion aber hier stehen. Bei Anwesenheit von Halogenid kommt dagegen die Protonierung an der Cyclopropendoppelbindung und damit die Ringöffnung zum Tragen, die letztlich - irreversibel - zum Inden 46 führt, ganz analog zur Umlagerung von 3a in 46. Die dirigierende Wirkung des Gegenions ist damit aber noch nicht vollständig erklärt.



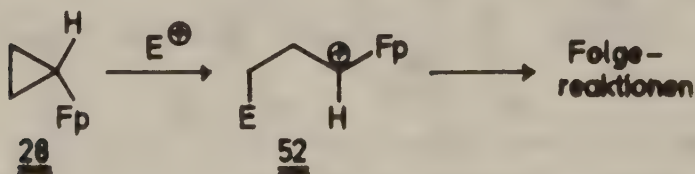
Dieses Reaktionsschema ähnelt sehr demjenigen, das für Protonierungsversuche am 1-Dimethylamino-2,3-diphenyl-cyclopropen (51) gefunden wurde (112).



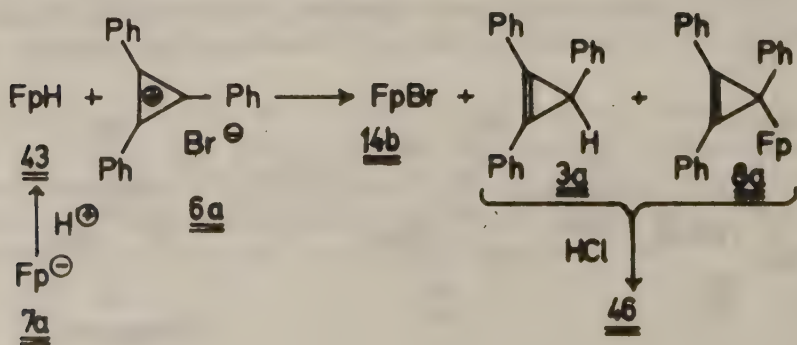
Das wie 8a wenig stabile 51 wird von starken Säuren an der Amino-
gruppe protoniert, wobei das stabile Salz 50 entsteht; mit Säuren,
die zu schwach sind, um stabile Ammoniumsalze zu ergeben, wie z.B.
Chloroform, erfolgt dagegen langsam die letztlich irreversible
Ringöffnung zum Allylkation 47b.

Donorsubstituierte Cyclopropene wie 8a oder 51 scheinen demnach
besondere leicht den Ring zu Allylkationen zu öffnen.

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang ferner, daß auch das Cyclo-
propyl-Fp (28) von Elektrophilen (H^+ , TCNE, SO_2) in 2-Position
unter Ringöffnung angegriffen wird, wobei zunächst ebenfalls ein
metallstabilisiertes Carbeniumion 52 entsteht (85).



Wie oben erwähnt, tritt bei der Herstellung von 8a das Cyclopropen
3a auf, wenn das Cyclopropenylliumsalz 6a in Form des Bromide einge-
setzt wird. Der Bildungsmechanismus dürfte folgender sein: Durch
Säurespuren im Salz wird ein Teil von 7a zum Hydrid 43 protoniert;
dieses kann dann teilweise mit Bromidionen in einer Art nucleo-
philer Substitution (formal) Hydridionen freisetzen, die dann 6a zu
3a reduzieren :



Dieser Mechanismus konnte dadurch gestützt werden, daß 7a durch Zugabe von Trifluoressigsäure vollständig in 43 übergeführt wurde; bei der nachfolgenden Umsetzung mit 6a(Br⁻) entstanden neben 14b das Cyclopropen 3a und der Komplex 8a etwa im Verhältnis 1:1. Diese beiden Verbindungen wurden hier nicht getrennt isoliert, aber spektroskopisch nebeneinander identifiziert (3a: NMR: δ = 3.23 s (1H), ν : C=C 1829 cm⁻¹). Das Gemisch wurde mit Chlorwasserstoff umgesetzt: Neben 14a entstand nur das Diphenylinden 46.

2.3.4 Reaktionen mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln

Die üblichen Alkylierungsreagenzien reagieren mit 8a entweder überhaupt nicht (z.B. Methyljodid) oder nur auf Grund der in ihnen enthaltenen Säurespuren (Fluorsulfonsäuremethylester, Triethyloxoniumfluoroborat). Bei der Umsetzung mit Fluorsulfonsäuremethylester ist 8a nach 2 Tagen (bei Raumtemperatur) vollständig verschwunden; man isoliert die beiden Dimeren 13a und 31a sowie eine kleine Menge von Cyclopropenyliliumsalz 6a(FSO₃⁻).

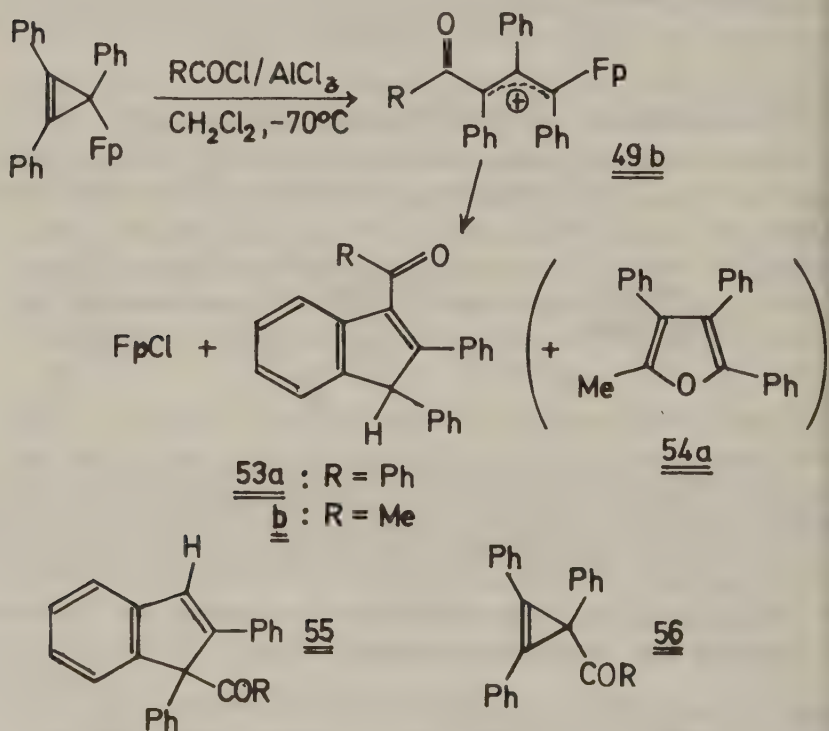
Mit Triethyloxoniumfluoroborat (Reaktionsdauer 2 Wochen bei -20°C) fällt dagegen 6a(BF₄⁻) als Hauptprodukt aus; im Filtrat findet man hauptsächlich wieder 13a, neben wenig 31a und Ausgangskomplex. Das Alkylierungsmittel zersetzt sich vermutlich unter Bildung von Fluorsäure, die dann nach dem oben diskutierten Schema mit 8a reagiert.

Mit keinem dieser Alkylierungsmittel findet man alkylierte Derivate des Dreirings bzw. Folgeprodukte davon.

Gegen 8a reagiert mit Acylkationen (bzw. den Komplexen aus Acylchloriden und Aluminiumchlorid). Hier entstehen wieder Inden-Derivate, und zwar die bislang unbekannten 3-Acyl-1,2-diphenyl-indene 53. Bekannt sind die 2-Acyl-1,3-diphenyl-indene ⁽¹¹³⁾. Die spektroskopischen Daten der hergestellten Indene sind in Tabelle 6 enthalten.

Die isomeren 1-Acyl-1,2-diphenyl-indene 55, die aus dem Angriff des akzeptorsubstituierten C-3 im 1-Fp-3-acyl-allyl-Kation 49b an den entsprechenden Phenylring hervorgehen würden, wurden nicht gefunden. Dies ist im Einklang mit dem Allopolarisierungsprinzip ⁽¹¹⁴⁾: Die

hohe positive Ladungsdichte am C-1 bewirkt den Ringschluß zu 53. Dafür kann man bei der Umsetzung von 8a mit Acetylchlorid/Aluminiumchlorid neben 53b geringe Mengen von 4-Methyl-1,2,3-triphenyl-furan (54a) nachweisen (Ringschluß von 49b über das O-Atom).



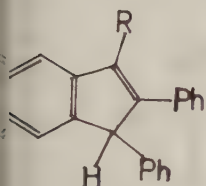
Dafür, daß auch hier keine Cyclopropenzwischenstufe durchlaufen wird, sondern das Elektrophil sofort an der Doppelbindung unter Ringöffnung zu 49b angreift, sprechen zwei Argumente:

- 1) Ein 1-Acylcyclopropen 56 ist wie alle in 1-Stellung akzeptorsubstituierten Cyclopropene stabiler als die H-, alkyl, aryl- oder erst recht als die donorsubstituierten; ein elektrophiler Angriff

die Doppelbindung mit anschließender Ringöffnung ist jetzt sehr erschwert, so daß man 56 eigentlich finden müßte, falls es gebildet würde (s.S.87)

2) Normale Alkyl-Fp-Derivate 39 reagieren mit Acylkationen gänzlich anders: Hier erfolgt eine CO-Insertion in die Fe-C-Bindung (s. Kapitel 7).

Tabelle 6: Spektroskopische Daten der Indene 46 und 53

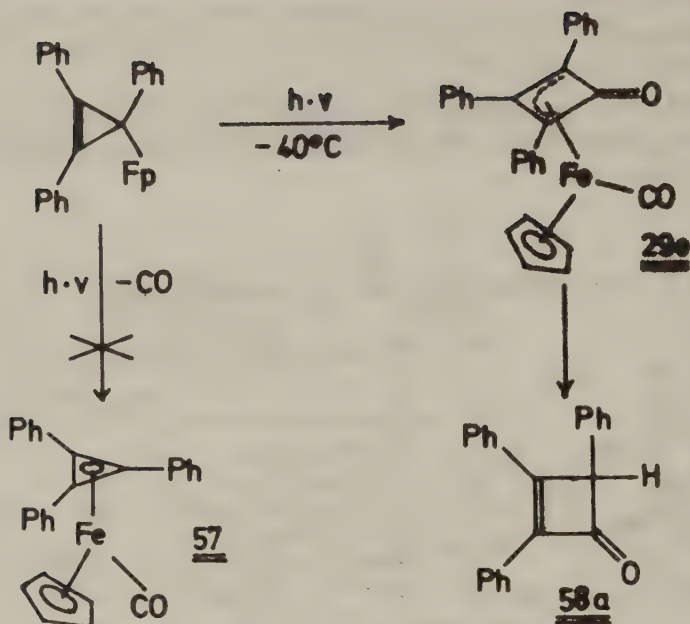


	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3)$ δ	IR (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	MS (M^+)
<u>46</u>	H	4.92 (s, 1H) 7.1 (mc, 15H)	-	268
<u>53a</u>	COPh	5.04 (s, 1H) 7.1-7.75 (m, 19H)	1642	382
<u>53b</u>	COMe	2.17 (s, 3H) 4.98 (s, 1H) 7.1-7.6 (m, 14H)	1685	310

0.2.3.5 Thermolyse und Photolyse von 8a

Analogie zum Verhalten von Allyl-Fp ⁽²¹⁾ konnte man bei der UV-Beleuchtung von 8a unter CO-Abspaltung die Bildung eines π -Komplexes 57 erwarten; dieser müßte eigentlich wesentlich stabiler sein als 8a. Statt dessen entstand jedoch der Oxocyclobutenylkomplex 29e und das Triphenylcyclobutenon 58a (sowie eine größere Menge nicht identifizierbarer Produkte).

29e konnte nicht rein isoliert, jedoch spektroskopisch (durch Vergleich mit dem bekannten Komplex 29d ⁽⁸⁶⁾) identifiziert werden (s. Tabelle 7).



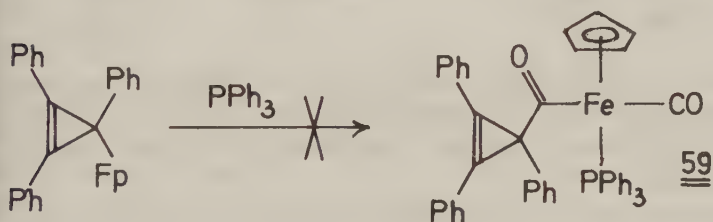
Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung geht 29e in 58a über. 58a konnte ebenfalls nicht analysenrein, d.h. frei von eisenhaltigen Verunreinigungen gewonnen werden.

Tabelle 7: Spektroskopische Daten der Oxocyclobutenylkomplexe 29d und 29e

	IR $\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ C_5H_5 (δ)
<u>29e</u>	1970, 1710	4.75
<u>29d</u>	1978, 1708	4.88

Bei der thermischen Zersetzung, die bei Raumtemperatur im festen Zustand nach 3 Wochen, in Lösung nach wenigen Tagen und in siedendem Benzol nach 10 Minuten vollständig ist, geht 8a zum größten Teil in dunkle, eisenhaltige, in allen üblichen Solvenzien kaum lösliche Produkte über; als einzige identifizierbare Substanz findet man wieder 58a.

Der Zusatz von Triphenylphosphin ändert nichts an diesem Bild. Hier wurde eigentlich eine Einschlebung von Kohlenmonoxid in die C-Fe-Bindung erwartet, die bei Alkyl-Fp- und anderen Alkyl-Übergangsmetall-Komplexen bestens untersucht ist (19,98,115-117) (s.S.84), und die zum Komplex 59 führen sollte. Das eingesetzte Phosphin konnte praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.



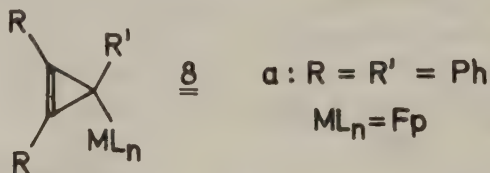
2.3.6 Schlußfolgerungen aus den Reaktionen von 8a

Überblickend gesehen reagiert der Komplex 8a mit Elektrophilen praktisch nur auf zwei verschiedenen Wegen: Entweder erfolgt Rückbildung des Cyclopropenyliumkations 6a, oder Ringöffnung, die über Allylkationen zu Inden-Derivaten führt. Die beobachteten Reaktionen entsprechen also keineswegs einer Umpolung gemäß dem eingangs aufgeführten Schema. Trotzdem muß man aus einigen von ihnen sowie aus der Tatsache, daß 8a weniger stabil ist als gewöhnliche Alkyl-Fp-Komplexe, den Schluß ziehen, daß die Fp-Gruppe die Ladungsdichte im Ferrocenring im Vergleich zu nur arylsubstituierten Cyclopropenen deutlich erhöht.

Das Molekülbild von 8a, das die Röntgenstrukturanalyse zeigt, deutet an, daß die Bindung zwischen dem Eisen und dem C-Atom 1 des Dreirings charakteristisch relativ gut abgeschirmt ist. Schon allein deswegen dürfte

ein Elektrophil eher an der wesentlich weniger abgeschirmten Cyclopropendoppelbindung oder am Metall von der "Rückseite" her angreifen, von elektronischen Ursachen einmal ganz abgesehen.

Auf Grund dieser Gegebenheiten kann man sich mehrere Möglichkeiten vorstellen, wie durch Veränderung der Substituenten in 8a der gewünschte Angriff eines Elektrophils an der C-Metall-Bindung erleichtert bzw. erzwungen werden könnte:



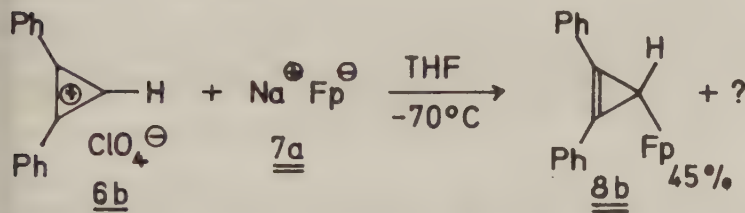
- a) Einführung eines kleineren Substituenten in 1-Position an Stelle der Phenylgruppe in 8a, im günstigsten Falle also ein Wasserstoffatom (R' = H), um die räumliche Abschirmung der C-Metall-Bindung zu vermindern;
- b) Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen an der Cyclopropendoppelbindung (also z.B. R = tBu), um einen Angriff an dieser Position und die sich anschließende Ringöffnung zu erschweren;
- c) Einführung eines Akzeptorsubstituenten in 1-Position (z.B. R' = CO₂Et), da dieser den Angriff an der Doppelbindung aus elektronischen Gründen erschweren müßte, während gleichzeitig die Rückbildung des Cyclopropenylkations thermodynamisch ungünstig werden würde;
- d) Substitution des Fp-Rests durch eine andere Metallateinheit, deren Donoreigenschaften schwächer ausgeprägt und die koordinativ besser abgesättigt ist.

Dieses Konzept wurde im folgenden überprüft (die Möglichkeit d) aber dabei nur am Rande).

3. Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl- η^1 -(2,3-diphenyl-cyclopropenyl)- eisen

3.1 Herstellung und physikalische Eigenschaften

3-Diphenylcyclopropenyl-Fp (8b) konnte analog wie 8a hergestellt werden, allerdings nur mit mäßiger Ausbeute. Die angefallenen Nebenprodukte wurden hier nicht genauer untersucht.



ist eine kristalline, gelbe Substanz, die in Alkanen nur wenig, in den meisten anderen Solvenzien sehr gut löslich ist. Ihre Stabilität ist noch geringer als die von 8a: Ausgehend von der Reinstanz ist die Zersetzung bei Raumtemperatur (unter Luft- und Lichtausschluß) nach 2 Tagen vollständig, in Lösung sogar schon nach wenigen Stunden (wobei Lösungsmittel wie Chloroform die Zersetzung noch beschleunigen).

Tabelle 8: Spektroskopische Daten von 8b

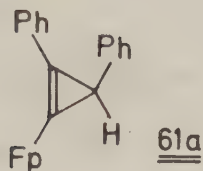
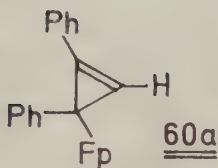
IR (cm^{-1}) (in CS_2 bzw. CH_2Cl_2)	$^1\text{H-NMR}$ (δ) (in CS_2) (*)
3063, 3055, 2840 C-H	2.63 (s, 1H)
1995, 1937 C=O	4.59 (s, 5H)
1782	7.15-7.5 (m, 6H)
1413, 822 cp	7.55-7.8 (m, 4H)

*) In CDCl_3 (Zers.) sind die beiden Singulets um ca. 0.05 ppm nach tieferem Feld verschoben.

Die Spektren der Verbindung (s. Tabelle 8) entsprechen wieder weitgehend der Erwartung. Etwas unerwartet ist lediglich die Lage des NMR-Signals des 1-Protons; es erscheint bei relativ tiefem Feld, schon in der Nähe des Signals des Diphenylcyclopropencarbonsäureesters (s. Tabelle 9). Die Verschiebung wird sicher durch Anisotropieeffekte des Eisens bewirkt, deren Richtung, wie Tabelle 9 zeigt, nicht ohne weiteres vorherzusagen ist.

Tabelle 9: ^1H -NMR-Signale der Protonen in 1-Position verschiedener Cyclopropene sowie der Methyl(en)protonen in α -Stellung zum Eisen bei einigen Fp-Derivaten

	δ	Lit.		δ	Lit.
	3.24	(10)	Fp-CH₃	0.11	(91)
	2.82	(118)	Fp-CH₂-CH₃	1.55	(91)
	1.52	(119)	Fp-CH₂-Ph	2.68	(100)
	0.92	(120)	z.Vgl. CH₃-Ph	2.33	
				0.52	(85)
			z.Vgl.	0.24	(121)



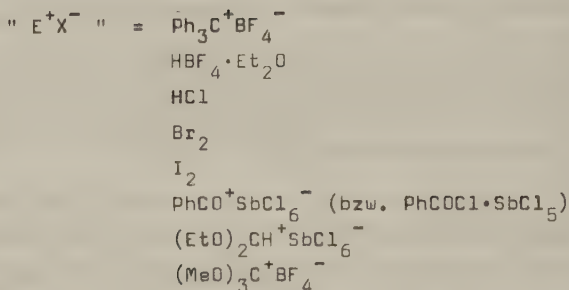
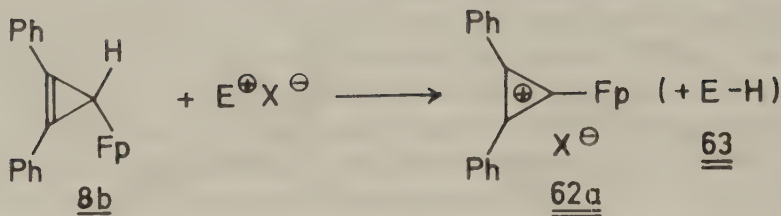
es anstatt 8b eine isomere Verbindung 60a oder 61a vorliegt, kann man auf Grund der Spektren ausschließen, nicht zuletzt wegen der auffälligen Aufspaltung der Signale der Phenylprotonen in 2 Gruppen (ähnlich wie bei 8a), die belegt, daß sich die beiden Phenylreste in der Cyclopropendoppelbindung befinden.

Die Verbindung 60a, die durch Angriff von 7a an die 1-Position des diphenylcyclopropenylkations (6b) entstehen könnte, wurde zwar nicht isoliert; jedoch kann ihre Bildung nicht ganz ausgeschlossen werden, da im NMR-Spektrum des Rohprodukts noch 3 bis 4 weitere Signale im Bereich zwischen 4.55 und 4.7 ppm neben dem von 8b zu finden sind. Nach HMQ-Berechnungen von H.U. Wagner ⁽¹²²⁾ ist die positive Partialladung am phenylsubstituierten C-Atom 1 (bzw. 2) des Kations 6b kleiner als die in 3-Position. Deshalb dürfte 60a, wenn überhaupt, nur in geringerem Ausmaß (im Vergleich zu 8b) gebildet werden.

Der zweite isomere Komplex 61a konnte auf einem anderen Wege synthetisiert werden (s.S.74).

3.2 Reaktionen von 8b mit Elektrophilen

Die Bande bei 2840 cm^{-1} im IR-Spektrum von 8b kann der CH-Schwingung des am C-1 gebundenen H-Atoms zugeschrieben werden. Sie erscheint damit tiefer als die CH-Bande gewöhnlicher Alkylgruppen ($2960\text{--}2850$) und liegt im Bereich der Frequenz von Ether-Methylgruppen ($2850\text{--}2810\text{ cm}^{-1}$). Dementsprechend kann man für dieses H-Atom einen gewissen Hydridcharakter voraussagen. In der Tat reagiert 8b mit allen untersuchten Elektrophilen unter Bildung des metallosubstituierten cyclopropenylkations 62a, d.h. es findet formal eine Abspaltung von H^- statt.

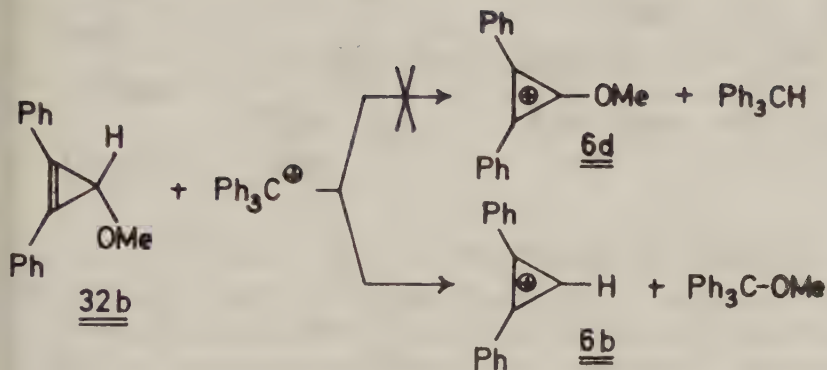


Die Eigenschaften des bislang unbekannten Kations 62a, das als Tetrafluoroborat, Perchlorat, Bromid und Hexachloroantimonat isoliert werden konnte, werden in Kapitel 5. dargelegt.

4.3.2.1 Reaktionen mit Carbeniumionen

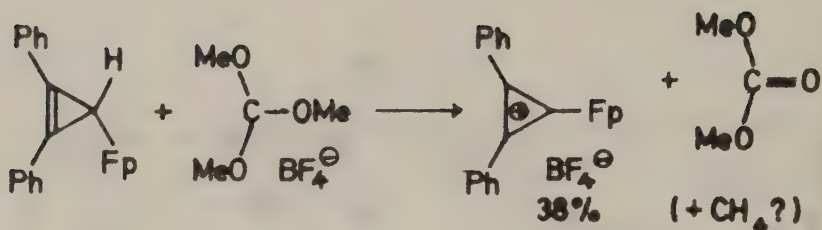
Die Spezies 63, die durch Hydridübertragung auf das Elektrophil entsteht, konnte nur in einem Fall nachgewiesen werden, nämlich bei der fast quantitativ verlaufenden Umsetzung mit Tritylfluoroborat (als Triphenylmethan). Obwohl diese Reaktion an sich nicht unerwartet ist, so ist die doch nicht selbstverständlich, vor allem wenn man sich des Reaktionsweges erinnert, auf dem Tritylsalze üblicherweise mit Alkyl-Fp-Derivaten reagieren (s. Schema 1, S.34).

Außerdem reagiert 2,3-Diphenylcyclopropenyl-methyl-ether (32b), der ja zumindest eine formale Ähnlichkeit mit 8b aufweist, mit dem Tritylkation nicht unter Hydridabstraktion zum methoxysubstituierten Cyclopropenylumkation 6d, sondern unter Bildung von Trityl-methyl-ether zum thermodynamisch weniger stabilen Salz 6b.



Bei der Reaktion von 8b mit Diethoxy-carbenium-hexachloroantimonat oder mit dem Addukt aus Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ist mit Sicherheit nicht das Carbeniumion bzw. das Benzoylkation das eigentlich angreifende Elektrophil, sondern im Gleichgewicht vorhandenes Antimonpentachlorid. Ein Hinweis dafür ist, daß diese Reagenzien bei Zugabe zu einer Lösung von 8b bereits bei -70°C sofort eine Dunkel-färbung bewirken, während alle anderen untersuchten Elektrophile erst oberhalb -40°C schnell reagieren. Außerdem liegen die Ausbeuten an 62a(SbCl_6^-) beim äquimolaren Ansatz unter 50 %, was darauf schließen läßt, daß ein Teil des SbCl_5 reduziert wurde. Dafür spricht auch noch, daß bei der Umsetzung mit dem Carbeniumion nicht dessen Reduktionsprodukt (Formaldehyd-diethylacetal) nachgewiesen werden konnte, und daß bei der Reaktion mit dem Komplex des Säurechlorids dieses fast vollständig zurückerhalten wurde.

Auch das Trimethoxy-carbenium-tetrafluoroborat ergibt 62a(BF_4^-) in nur mäßiger Ausbeute, wobei aber hier die vergleichsweise geringere Reaktivität dieses Elektrophils verantwortlich sein dürfte. Die Reaktion benötigt bei Raumtemperatur nämlich mehrere Stunden, so daß die thermische Zersetzung von 8b zur Hauptreaktion wird. Auch hier konnte nicht das direkte Hydrierungsprodukt des Carbeniumions (Ameisensäureorthoester) nachgewiesen werden, wohl aber Kohlensäure-methylester, was bedeutet, daß eine reduktive Entalkylierung stattgefunden haben muß.



4.3.2.2 Reaktion mit Protonsäuren

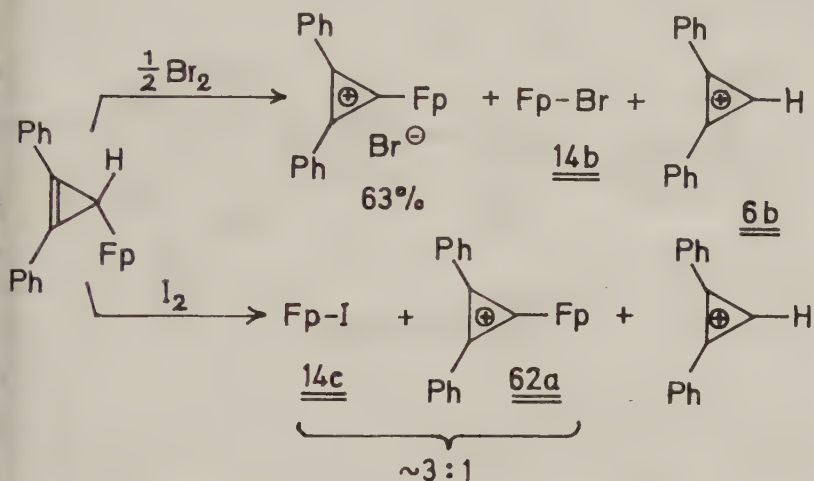
Völlig unerwartet und neuartig war es, daß auch Säuren 8b in 62a überführen, mit Ausbeuten von immerhin 60-70 %. Dabei scheint es keine Rolle zu spielen, ob das Gegenion ein hartes Anion ist, wie z.B. BF_4^- , oder ein relativ gut koordinierendes, wie z.B. Cl^- . Eine Wasserstoffentwicklung ist bei dieser Reaktion nicht festzustellen. Wahrscheinlich wird der Wasserstoff auf einen Teil von 8b übertragen, was dessen vollständige Zersetzung zur Folge hat. Dafür spricht, daß bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff das in Form des Chlorids anfallende 62a mit Eisenchlorid verunreinigt ist. Letztlich konnte der Mechanismus der Reaktion von 8b mit Protonsäuren nicht geklärt werden.

4.3.2.3 Reaktion mit Halogenen

Lediglich die Halogene Brom und Iod weichen teilweise vom allgemeinen Schema der Reaktion von Elektrophilen mit 8b ab. Mit ihnen beobachtet man auch eine Spaltung der Fe-Dreiring-Bindung. Zwar ist bei der Umsetzung mit Brom der Komplex 62a noch das Hauptprodukt; aber man kann auch 14b und, nach Zugabe von Perchlorsäure, eine kleine Menge 6b isolieren.

Mit Iod wird die C-Fe-Bindung bereits um den Faktor 3 schneller gespalten als die C-H-Bindung, wie man aus dem Verhältnis der cp-Signale von 14c und 62a im NMR-Spektrum des Rohprodukts erkennen kann. Nach Etherzugabe scheidet sich aus dessen Lösung ein dunkles Öl ab, das nach IR- und NMR-Spektrum die beiden Kationen 6b und 62a enthält (wahrscheinlich als Gemisch der Iodide und Triiodide). 6b ist dabei

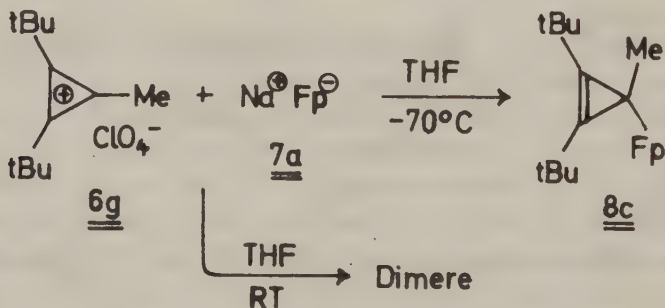
n geringerer Menge enthalten als 61a, wohl deswegen, weil sich das in der kovalenten Cyclopropenstruktur vorliegende) Monoiodid von b in Lösung langsam zersetzt (112).



4.4 η^1 -(2,3-Di-*t*-butyl-1-methyl-cyclopropenyl)-dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-eisen (8c)

4.4.1 Herstellung und Eigenschaften

Die Synthese von 8c erfolgt wieder analog der von 8a und mit ebenso guter Ausbeute:



Zu bemerken ist in diesem Zusammenhang, daß in der Literatur schon eine Reaktion zwischen 6g und 7a beschrieben ist ⁽⁸⁶⁾; die Autoren isolierten aber nur 13a und ein Dimerisierungsprodukt des Dreirings.

8c ist in reinem Zustand wieder eine kristalline, gelbe Substanz, die noch empfindlicher ist als das ohnehin wenig stabile 8b: Beim Stehenlassen bei Raumtemperatur (Luft- und Lichtausschluß) geht sie innerhalb 2 bis 4 Stunden in ein dunkles Öl über, wobei Fp-Hydrid (43) als im Hochvakuum flüchtige Verbindung in auf -196°C gekühlte Fallen überdestilliert werden kann. (Die anderen Zersetzungsprodukte wurden nicht identifiziert.) In Lösung geht die Zersetzung noch schneller vor sich, wobei z.T. Reaktion mit den Solvenzien (CDCl_3 , CCl_4 , CS_2) erfolgt. Nur unter Kühlung auf -70°C ist die Verbindung 2 bis 3 Tage im kristallinen Zustand haltbar.

Die Spektren, soweit sie auf Grund der extremen Zersetzlichkeit überhaupt aufgenommen werden konnten, belegen die postulierte Struktur (s. Tabelle 10).

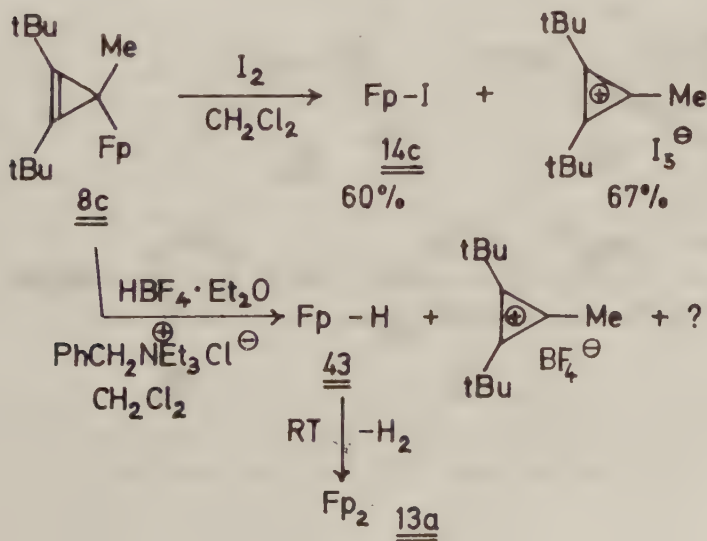
Tabelle 10: Spektrale Daten von 8c

IR (cm ⁻¹) in Hexan, -50°C	NMR (δ) in CS ₂ , RT (Zers.)
1992 } C=O	1.18 (s, 18H)
1935 }	1.49 (s, 3H)
1790 	4.67 (s, 5H)

4.4.2 Reaktivität gegenüber Elektrophilen

Die Reaktion mit Iod führt erwartungsgemäß zum Komplex 14c und zum Cyclopropenyliumkation 6g (als Pentaiodid).

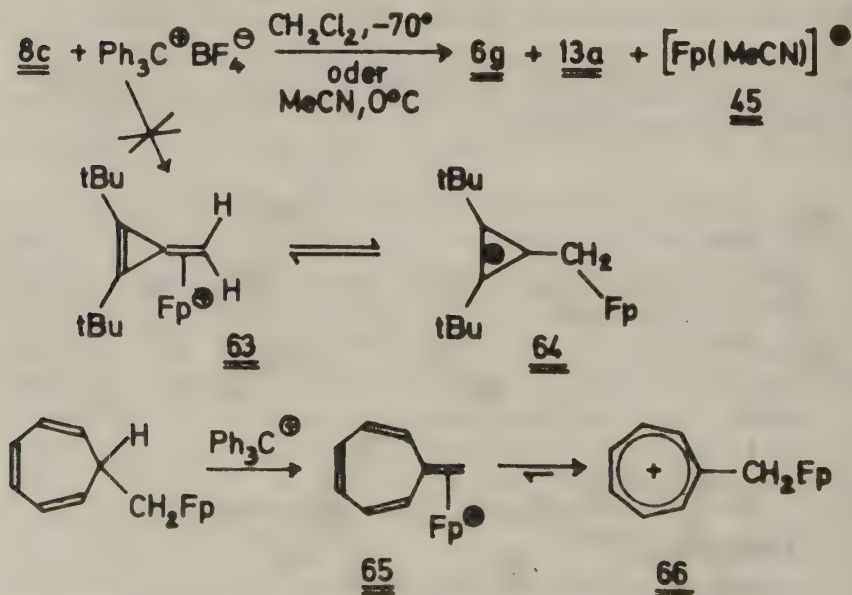
Chlorwasserstoff (bzw. eine Mischung aus Fluoroborsäure und Benzyltriethyl-ammonium-chlorid) reagiert mit 8c zum Hydrid 43, das unter diesen Bedingungen als gelbes Öl isoliert werden kann und bei Raumtemperatur allmählich in violettes, kristallines 13a übergeht. Ferner kann man wieder das Kation 6g nachweisen. (Daneben entstehen aber mindestens noch drei andere Verbindungen, die t-Butylgruppen tragen, vermutlich Reduktions- und Ringöffnungsprodukte von 6g, die aber nicht identifiziert wurden.)



Die sterische Hinderung in 8c ist also so stark, daß sogar in Anwesenheit von Chlorid die Protonierung am Eisen von der Rückseite her erfolgt.

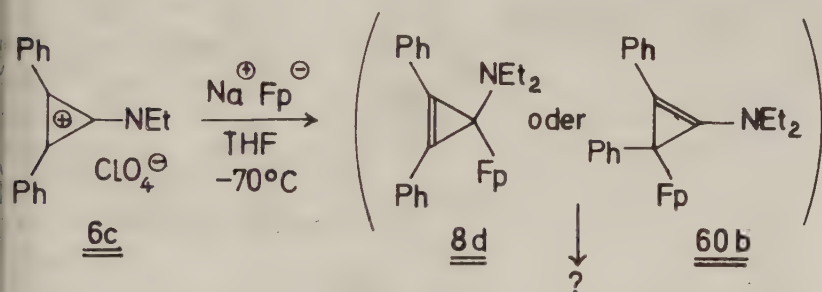
Schließlich wurde noch versucht, mit Tritylfluoroborat eine Hydridabstraktion an der Methylgruppe von 8c zu erreichen, wobei ein kationischer σ -Komplex 63 des Di-*t*-butyl-triafulvens entstehen sollte, der dann unter Wanderung des Metalls in die Cyclopropenyliumsalzstruktur 64 übergehen (oder mit ihr im Gleichgewicht stehen) könnte. Vorbild hierfür war ein entsprechender Komplex 65 des Heptafulvens (123), der in kristallinem Zustand in der Tropyliumsalzstruktur 66 vorliegt (124).

Die erhoffte Reaktion trat aber nicht ein: Das Tritylsalz wirkte gegenüber 8c nur als Oxidationsmittel, wobei wiederum das Kation 6g entstand, ferner das Komplexdimere 13a, und wenn Acetonitril als Reaktionsmedium verwendet wurde, auch noch 45.



5 Reaktionen von 7a mit anderen Kationen: Versuche zur Synthese
donor- bzw. akzeptorsubstituierter σ -Cyclopropenyl-Komplexe
sowie eines σ -Cycloheptatrienyl-Komplexes

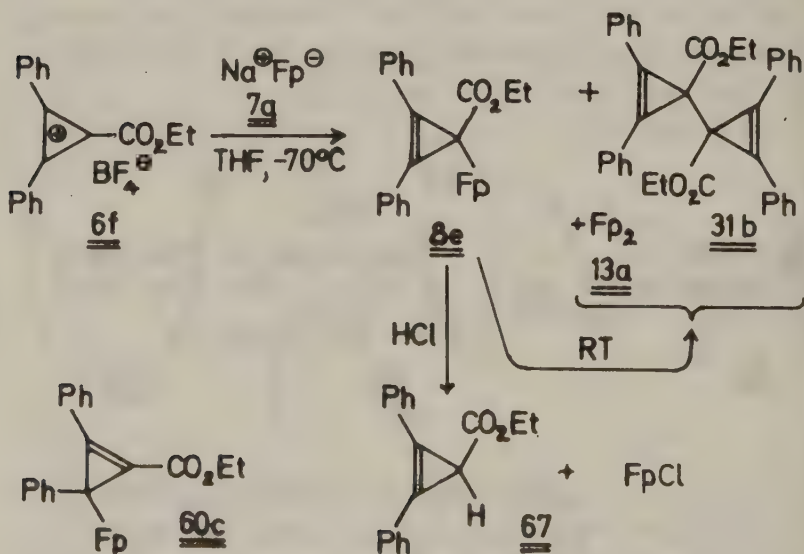
Die geringe Stabilität von 8c beruht sicherlich darauf, daß der Dreiring mit Alkylresten substituiert ist, die im Vergleich zu Phenylgruppen hier stärkere Donoreigenschaften haben. (8c dürfte zumindest in dieser Hinsicht dem Zustand eines "echten" Cyclopropenylanions 4 noch näher sein als 8a und b.) Deshalb ist es auch nicht verwunderlich, daß bei der Einführung einer noch stärker elektronenliefernden Aminogruppe ein dem Verbindungstyp 8 entsprechendes Derivat gar nicht mehr isoliert werden konnte.



Wie sofort nach der Umsetzung des Aminocyclopropenylliumsalses 6c mit 7a aufgenommene NMR-Spektrum zeigt zwar ein Singulett bei $\delta = 6.2$ (in CS_2), das auf einen σ -Fp-Komplex deutet. Das Spektrum liefert aber keinen weiteren Hinweis darauf, ob wirklich der gewünschte Komplex 8d oder vielleicht das Isomere 60b vorliegt. Außerdem zerfallen die Lösungen der Reaktionsprodukte schnell unter Bildung hellbrauner Niederschläge, die in den meisten Solvenzien nicht mehr löslich sind, so daß auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet wurde.

Auf den ersten Blick Überraschend ist, daß auch das akzeptorsubstituierte Derivat 8a nicht isoliert werden konnte. Bei der Reaktion von 6f mit 7a entstehen auch bei -70°C neben dem gewünschten

(1-Carbethoxy-2,3-diphenyl-cyclopropenyl)-dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen (8e) bereits Dimerisierungsprodukte, wie man an der charakteristisch rotbraunen Farbe der Lösung erkennen kann, die von 13a herrührt. Eine weitere Temperaturerniedrigung auf ca. -95°C (Reaktionsmedium THF/Ether/Toluol 2:1:1) bringt keine Verbesserung. Das gebildete 8e zersetzt sich langsam schon in der Kälte, noch mehr beim Erwärmen auf über 0°C unter Bildung der Dimeren, so daß eine Isolierung unmöglich wird.



Immerhin zeigt ein NMR-Spektrum, das wieder sofort nach schneller Aufarbeitung der Reaktionslösung aufgenommen wurde, neben einem Peak bei $\delta = 4.78$, der 13a zuzuordnen ist, einen weiteren bei 4.62, der von den cp-Protonen von 8e stammen dürfte. Im IR-Spektrum sind im Bereich der Metall-Carbonyl-Banden wegen der Anwesenheit von 13a keine genauen Zuordnungen möglich. Aber man kann auf Grund der Lage der Ester-Carbonyl-Banden ausschließen, daß die zu 8e isomere Verbindung 60c gebildet wurde: Sie liegen im Bereich zwischen 1720 und

1710 cm^{-1} (z.Vgl. Cyclopropencarbonsäureester 67: 1715 cm^{-1}), während 6c bei kleineren Wellenzahlen absorbieren müßte.

Die große Dimerisierungstendenz von 8e beruht wohl darauf, daß die Carboethoxygruppe die Elektronenübertragung vom Metall zum Dreiring wesentlich erleichtert. Das dabei entstehende Cyclopropenylradikal dürfte viel stabiler sein als eines, das keinen Akzeptorrest trägt. Beim gebildeten Dimeren dürfte es sich nach den Spektren (MS: M^+ 526; IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1840, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ = 1715, 1710 cm^{-1}) um das Bicyclopropenyl-Derivat 31b handeln. (Die IR-Daten stimmen gut mit denen eines bestimmten Bicyclopropenyls überein, das nur an Stelle der Ethylgruppen von 31b Methylgruppen besitzt (82). Eine Reinisolierung von 31b wurde nicht versucht.)

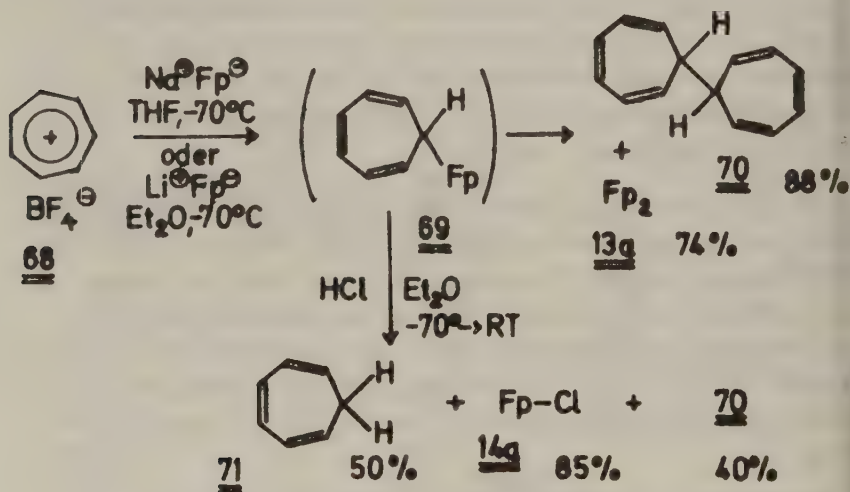
Man kann den Komplex 8e dadurch abfangen, daß man gleich nach seiner Herstellung in die Reaktionslösung bei -70°C Chlorwasserstoff einleitet und sie dann auf Raumtemperatur kommen läßt: Es entsteht in guter Ausbeute der 2,3-Diphenyl-cyclopropencarbonsäureester 67! Diese Reaktion stellt das bis jetzt erste und einzige Beispiel der gesuchten Umpolung gemäß dem eingangs erwähnten Schema dar; sie bestätigt damit auch die Variante c) des auf Seite 46 entwickelten Konzepts.

Um sicherzugehen, daß 67 tatsächlich aus 8e und nicht aus dem Dimeren 31b oder anderen Nebenprodukten gebildet worden ist, wurde eine Zersetzung von 8e zunächst mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, um die vollständige Zersetzung des Komplexes zu erreichen. Erst dann wurde Chlorwasserstoff eingeleitet: Abgesehen von geringen Mengen, die bereits bei der Herstellung von 8e entstanden waren, war kein 67 nachzuweisen.

Es lag nun nahe, nicht nur Cyclopropenyliumsalze, sondern auch Salze anderer aromatischer Kationen, z.B. des Tropyliumkations mit Metallanionen umzusetzen, um evt. auch hier eine Umpolung zu erreichen. In der Literatur sind Reaktionen von Tropyliumsalzen mit 7a und 7c beschrieben (125,126), die aber zu den Dimerisierungsprodukten (13a

bzw. 13c, und 70) führten. Bei der Reaktion mit 7a gaben die Autoren zwar an, den σ -Cycloheptatrienyl-Fp-Komplex 69 als Nebenprodukt gefunden zu haben ⁽¹²⁵⁾; sie widerriefen diese Aussage aber kurze Zeit später ⁽¹²⁷⁾.

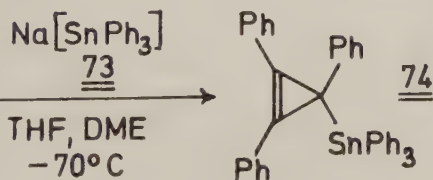
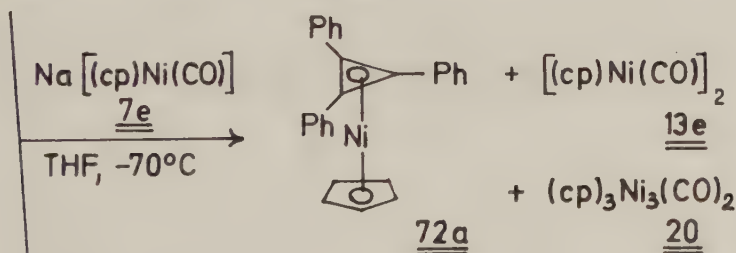
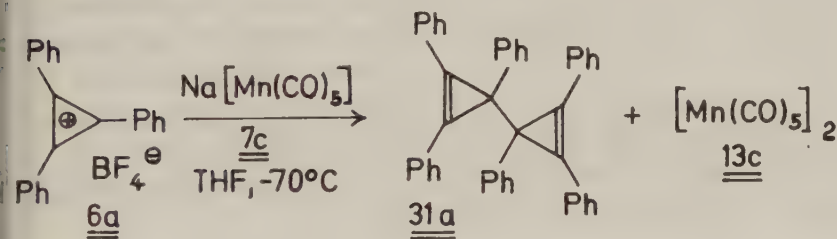
Tatsächlich deutet aber einiges darauf hin, daß 69 auftritt und auch einige Zeit existenzfähig ist, wenn man bei tiefen Temperaturen arbeitet.



Bei Zugabe von 7a (als Lösung des Natriumsalzes in THF oder als Suspension des Lithiumsalzes in Ether) zu einer auf -70°C gekühlten Suspension von Tropyliumfluoroborat (68) entsteht eine gelbbraune Lösung (ganz ähnlich wie bei den Reaktionen der Cyclopropenylsalze 6a, b oder g mit 7a). Die für 13a typische rotbraune Farbe tritt erst auf, wenn man die Lösung auf höhere Temperaturen kommen läßt oder wenn man sie weitgehend einengt. Die Dimerisierung verläuft dann allerdings vollständig; es konnte kein Komplex 69 isoliert werden. Es war jedoch möglich, ihn, wie die Verbindung 8e, bei tiefer Temperatur durch Einleiten von Chlorwasserstoff abzufangen: Man erhält in guter Ausbeute Cycloheptatrien (71) und FpCl (14a).

6 Reaktionen von Triphenylcyclopropenylkationen mit anderen Metallanionen

Man reagiert das Salz 6a (BF_4^-) mit dem Pentacarbonylmanganat 7c zur Reaktion, so tritt auch bei tiefer Temperatur sofort die gelbe Farbe des dimeren Metallkomplexes 13c in Erscheinung. Ein σ -Cyclopropenylkomplex kann nicht nachgewiesen werden, sondern nur das Bicyclopropen 31a. Dieser Reaktionsverlauf, der sich nicht von dem bei Raumtemperatur unterscheidet ⁽⁸⁷⁾, ist eigentlich überraschend, wenn man bedenkt, dass 7c ein viel geringeres Redoxpotential hat als das Fp^- -Anion 7a (Tabelle 2).



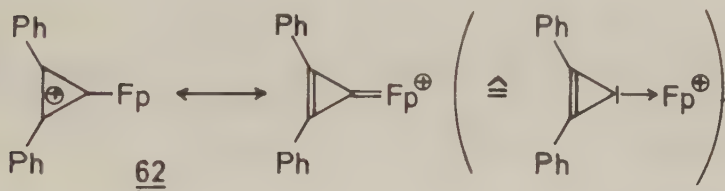
Mit dem Anion 7e dürfte dagegen wieder ein Komplex des Typs 8 entstanden sein, der allerdings nicht als solcher nachgewiesen werden konnte, da er zumindest teilweise unter CO-Abspaltung in den bekannten π -Cyclopropenyl-Komplex 72a ⁽¹²⁸⁾ überging. Diese an sich neuartige Reaktion stellt allerdings keine Alternative zur beschriebenen Synthese von 72a dar, weil sich die Reinisolierung wegen der großen Menge an Nebenprodukten ziemlich schwierig gestaltete.

Dagegen kann man mit dem Triphenylzinnanion (73), das aus Triphenylzinnchlorid durch Reduktion mit Naphthalinnatrium ⁽¹²⁹⁾ gewonnen wurde, eine Verbindung erhalten, die den Komplexen 8 gleicht. Da dieses Triphenyl-(1,2,3-triphenyl-cyclopropenyl)-zinn (74) im IR- und NMR-Spektrum nur die für Phenylgruppen typischen Absorptionen zeigt, gründet sich seine Strukturbestimmung allein auf die Elementaranalyse und auf das Massenspektrum. Dieses zeigt den Peak des Kations 6a als Basispeak ($m/e = 267$) neben kleinen Peaks, die vom Triphenylzinn-Rest ($m/e = 351$) bzw. dessen Fragmenten stammen, wogegen der Molekülpeak von 74 nicht auftritt. Die Reaktivität von 74 gegenüber Elektrophilen wurde nicht untersucht.

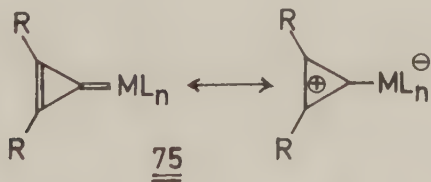
5. Cyclopropenyliden-Komplexe (Metallo-cyclopropenylidensysteme)

5.1 Literaturübersicht

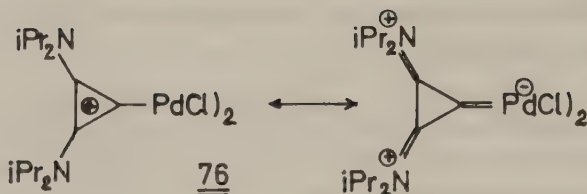
Die Formulierung des Komplexes 62a (s.S.50) als metallosubstituiertes Cyclopropenylidoniumkation stellt eigentlich nur eine mesomere Grenzstruktur dar. Die zweite mögliche Grenzstruktur beschreibt 62a als kationischen Carbenkomplex des Diphenylcyclopropenylidens.



Neutrale Carbenkomplexe dieses Typs sind schon seit längerer Zeit bekannt. (Die Cyclopropenylidoniumkation-Grenzstruktur ist bei diesen Verbindungen dipolar.)



	R	ML _n	Lit.
a :	Ph	Cr(CO) ₅	(130,131)
b :	Ph	Mo(CO) ₅	(131)
c :	Ph	PdCl ₂) ₂	(132)
d :	Ph	PdCl ₂ Do	(132)
(Do = THF, MeCN, py, Me ₂ SO)			
e :	tBu	PdCl ₂) ₂	(76,133)
f :	iPr ₂ N	PdCl ₂) ₂	

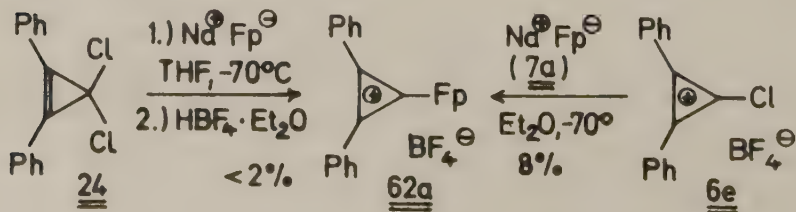


Es ist zwar auch ein kationischer Komplex 76 bekannt (76,133), der aber, wie man aus einem Vergleich der Grenzstrukturen erkennt, kein Carbenkomplex im herkömmlichen Sinn (also ein Derivat eines nucleophilen Carbens) ist. 62a und die anderen Verbindungen dieses Typs, die im folgenden beschrieben werden, stellen somit die ersten kationischen Cyclopropenylidenkomplexe dar.

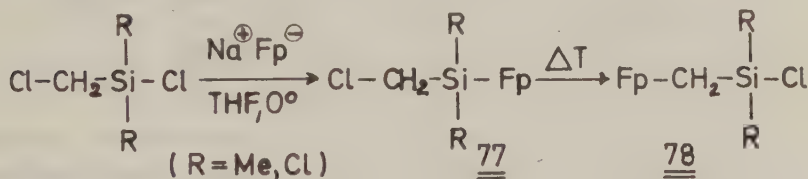
5.2 Herstellung

Wie bereits erwähnt, kann 62a durch Reaktion des σ -Cyclopropenylkomplexes 8b mit Elektrophilen gewonnen werden. Man muß diesen dazu nicht isolieren, sondern kann ihn gleich nach seiner Herstellung in situ weiterumsetzen (Weg I im Schema 2, S.69).

Es ist an sich naheliegend, zur Synthese von 62a das Diphenyldichlorcyclopropen 24 mit dem Anion 7a umzusetzen. Diese Reaktion ergibt aber nur eine sehr geringe Menge an 62a, die zwar spektroskopisch nachweisbar, aber nicht isolierbar ist. Etwas besser, doch immer noch unbefriedigend ist die Ausbeute, wenn man statt 24 das Chlorcyclopropenylumsalz 6e einsetzt. (Es ist fast unmöglich, ein Lösungsmittel zu finden, das für ein so reaktives Elektrophil wie 6e und für ein Supernucleophil wie 7a gleichzeitig geeignet ist.)

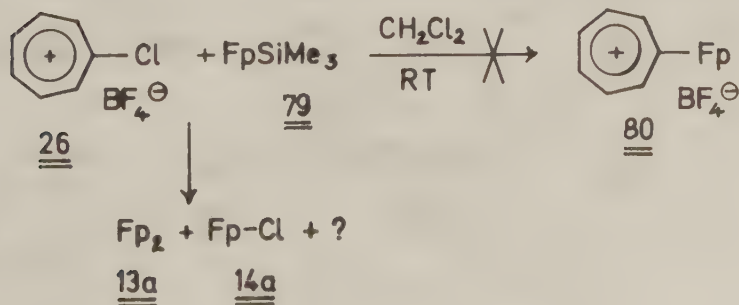


Dagegen ist die Ausbeute an 62a zufriedenstellend, wenn man 6e statt mit 7a mit Trimethylsilyl-Fp 79 zur Reaktion bringt (Weg II). Diese Reaktion hat ihr Vorbild in der Umlagerung von 77 in 78 ⁽¹³⁴⁾. (Ansonsten scheint diese Methode, statt der Anionen die entsprechenden Trialkylsilylderivate einzusetzen, die anderweitig recht erfolgreich war, zur Herstellung von Fp-Komplexen noch kaum verwendet worden zu sein.)

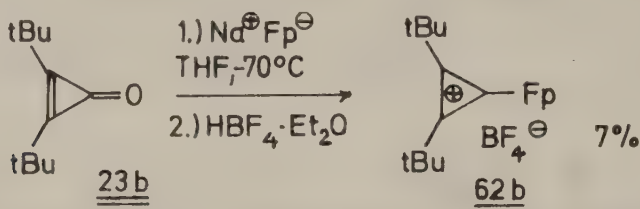


Mit Derivaten, die einfacher zugänglich sind als 6e, wie z.B. mit Diphenylcyclopropanon (23a), dessen Borfluorid-Addukt (25a) oder dem Dichlorid 24, reagiert 79 dagegen nicht zu 62a.

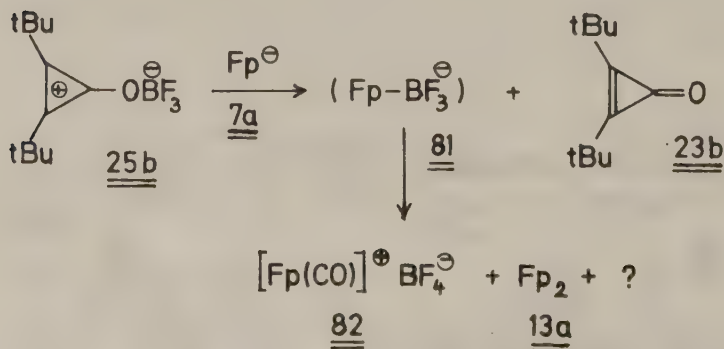
Eigenartigerweise war es auch nicht möglich, durch Umsetzung von 79 mit Chlortropyliumfluoroborat (26) einen kationischen Cycloheptatrienyliden-Komplex 80 herzustellen; als einzige indentifizierbare Fp-Komplexe entstanden nur 13a und wenig 14a.



Das Di-*t*-butyl-cyclopropenyliden-Fp-fluoroborat 62b konnte erstmals durch Reaktion von 7a mit Di-*t*-butylcyclopropenon (23b) (und nachfolgender Zugabe von Fluoroborsäure) in geringer Ausbeute gewonnen werden:



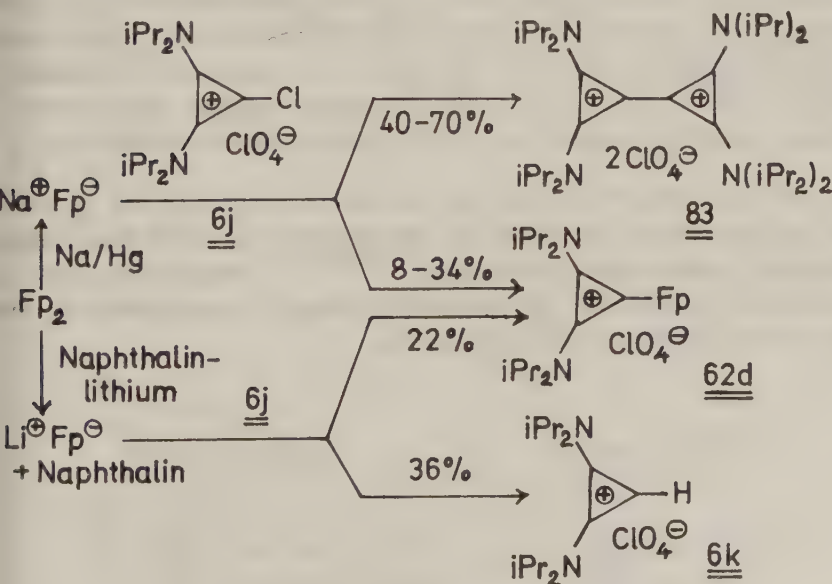
Der Versuch, die Ausbeute an 62b dadurch zu verbessern, daß an Stelle von 23b sein Borfluorid-Addukt 25b verwendet wurde, brachte nicht den gewünschten Erfolg. Es war nur eine winzige Menge an 62b nachzuweisen. Die Hauptreaktion bestand darin, daß 7a das Borfluorid unter Rückbildung des Cyclopropenons 23b abgespaltete. Das Borfluoridaddukt 81 des Anions konnte nicht isoliert werden; statt dessen wurde der kationische Tricarbonyl-cyclopentadienyl-eisen-Komplex 82 und das Dimere 13a gefunden.



as bis jetzt optimale Herstellungsverfahren sowohl von 62a als auch von 62b wurde mit der Reaktion der leicht zugänglichen Methoxy-cyclopropenyliums Salze 6d bzw. 6h mit 7a (und anschließend mit Säure) gewonnen (Weg III im Schema 2). Diese Reaktion gleicht einem der Darstellungsverfahren für die Komplexe 75a und b (131).

Die Synthese des Bis-diethylamino-cyclopropenyliden-Fp-Perchlorats (62c) verläuft im Prinzip ähnlich und ebenso mit guter Ausbeute, indem man das Diamino-chlor-cyclopropenyliums Salz 6i mit 7a umsetzt (Weg IV). (Nur die Aufarbeitung gestaltet sich etwas komplizierter, da ein für die vollständige Umsetzung von 6i erforderlicher Überschuß an 7a hinterher durch Zugabe von 14a wieder beseitigt werden muß.)

Verwendet man statt 6i das Salz 6j, bei dem die Diethylaminoreste durch Diisopropylaminoreste ersetzt sind, dann beobachtet man nicht nur eine beträchtliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch eine erstaunliche Änderung des Reaktionsverlaufs.



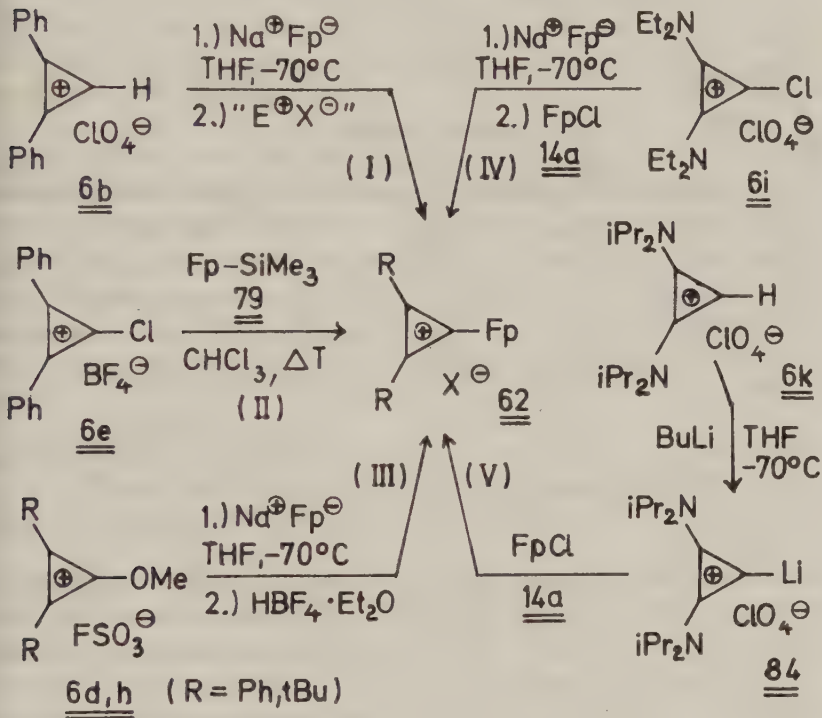
Während 6i wie die meisten der hier verwendeten Substrate auch bei tiefer Temperatur mit 7a schnell reagiert, kann man beim Versuch, 6j mit 7a umzusetzen, nach 2 Stunden bei Raumtemperatur fast noch keine Reaktion feststellen. Nach 3 - 4 Tagen ist die Umsetzung dann vollständig abgelaufen; die Ausbeute an der gewünschten Verbindung 62d ist aber nur gering bis mäßig. Hauptprodukt ist das Bicyclopropenylum-Dikation 83, das erstmals von Yoshida synthetisiert worden ist (135).

Die sterische Hinderung durch die Diisopropylaminogruppen ist also derart stark, daß die "normale" nucleophile Substitution weitgehend zurückgedrängt wird. Es ist unklar, ob die Dimerisierung radikalisch oder über einen nucleophilen Angriff von 7a am Chloratom von 6j erfolgt, wobei das dabei gebildete nucleophile Carben mit weiterem 6j zu 83 reagieren würde.

Da die Ausbeuten von 62d und 83 bei mehreren Versuchen stark schwankten, könnte man auch vermuten, daß bei dieser Reaktion kleine Mengen an Quecksilber eine Rolle spielen, die von der Herstellung von 7a (nach der Amalgammethode) miteingeschleppt wurden. Vermeidet man das, indem man das Anion durch Reduktion mittels Naphthalinlithium gewinnt, so findet man bei der anschließenden Umsetzung mit 6j (in der Gegenwart des Naphthalins) nochmals ein anderes Produkt, nämlich das hydrierte Cyclopropenylumsalz 6k. Woher der Wasserstoff bei dieser Reaktion stammt, konnte nicht geklärt werden. 62d ist wieder Nebenprodukt, während das Dikation hier überhaupt nicht gefunden wird.

In guter Ausbeute erhält man 62d, wenn man statt von 6j und 7a von den entsprechenden umgepolten Spezies ausgeht: Das durch Deprotonierung von 6k erhaltene Carbenoid 84 (76,136,137) reagiert mit dem Fp-Chlorid 14a glatt zu 62d (Weg V im Schema 2). Das Dikation 83 ist bei dieser Umsetzung nicht nachzuweisen.

Schema 2: Synthesemöglichkeiten für Metallocyclopropenylium-Kationen



Die im Schema 2 aufgezeigten Wege zu Fp-substituierten Cyclopropenylsalzen eignen sich im Prinzip auch zur Synthese von Derivaten, die andere Metallatgruppierungen enthalten.

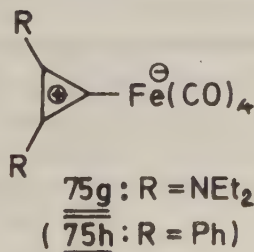
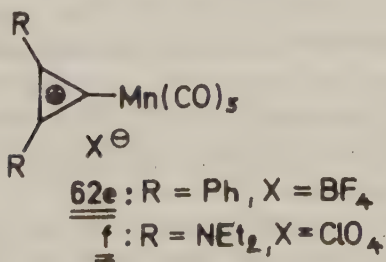
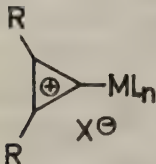


Tabelle 11: Spektroskopische Daten der Cyclopropenyliden-Komplexe
62a-f und 75g

		IR (cm ⁻¹)		¹ H-NMR (δ)	
		charakterist. Banden C=O, cp C=C, andere		Solvens	
<u>62a</u>	R = Ph ML _n = Fp X = SbCl ₆	2045 2005 857	1599 1370 1332 1311 1290	(KBr)	5.55 (s, 5H) 7.75-8.0 (m, 6H) 8.2-8.5 (m, 4H) CD ₃ CN
<u>62b</u>	R = tBu ML _n = Fp X = BF ₄	2042 2002 865	1484 1464 1370 1330	(KBr)	1.49 (s, 18H) 5.41 (s, 5H) CDCl ₃
<u>62c</u>	R = NEt ₂ ML _n = Fp X = ClO ₄	2035 1973 864	1882 ~1520 1380 1289	(KBr)	1.33 (t, 12H) 3.55 (q (m?), 8H) 5.25 (s, 5H) CDCl ₃
<u>62d</u>	R = N(iPr) ₂ ML _n = Fp X = ClO ₄	2040 1980 864	1846 ~1490 1375 1346 1322	(KBr)	1.41 (d, 24H) 4.15 (sept, 4H) 5.26 (s, 5H) CDCl ₃
<u>62e</u>	R = Ph ML _n = Mn(CO) ₅ X = BF ₄	2135 2080 ~2035	1594 1367 1328 1304 1282	(KBr)	7.75-8.15 (m, 6H) 8.25-8.55 (m, 4H) CD ₃ CN
<u>62f</u>	R = NEt ₂ ML _n = Mn(CO) ₅ X = ClO ₄	2130 2075 ~2025	1885 ~1540 1294	(KBr)	1.32 (t, 12H) 3.60 (mc, 8H) CDCl ₃
<u>75g</u>	R = NEt ₂ ML _n = Fe(CO) ₄ ⁻	2035 1945 1915	1872 ~1510 1289	CH ₂ Cl ₂	1.28 (t, 12H) 3.52 (q, 8H) CDCl ₃
Massenspektrum (m/e)					
348 (8%, M ⁺), 320 (8%, M - CO), 292 (3%, M - 2CO)					
264 (50%, M - 3CO), 236 (100%, M - 4CO)					

Die Mangankomplexe 62e und f wurden ähnlich wie die entsprechenden Fp-Derivate hergestellt (analog Weg III und IV). Gemäß Weg IV konnte auch das (Bis-diethylamino-cyclopropenyliden)-tetracarbonyl-eisen (75g) gewonnen werden (durch Reaktion von 6i mit dem Dianion 16a; siehe auch Tabelle 1). Der phenylsubstituierte Komplex 75h war dagegen nicht zu isolieren.

Die Fp-substituierten Cyclopropenylidium-Salze 62a-d sind hellgelbe, die Mangankomplexe 62e,f farblose, kristalline Substanzen, die in Methylenchlorid (mit Ausnahme von 62e) und polaren Solvenzien sehr gut, in Ether und weniger polaren Solvenzien praktisch nicht löslich sind. Der fast farblose (in Lösung gelbliche) Komplex 75g ist als nichtionische Verbindung auch in weniger polaren Lösungsmitteln wie Toluol gut löslich (aber nur wenig löslich in Hexan).

5.3 Spektroskopische Daten

Die spektroskopischen Daten der Komplexe 62a-f und 75g sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Bei Fp-Derivaten (wie auch bei anderen Cyclopentadienylkomplexen) hängt die Lage des NMR-Signals der cp-Protonen sehr von der Ladungsdichte am Metall ab. Wie Tabelle 12 zeigt, ist die Verschiebung des Signals nach tieferem Feld ein empfindliches Maß dafür, wie stark Substituenten bzw. Liganden Ladung vom Metall abziehen. Bei kationischen Fp-Komplexen mit starken π -Akzeptor-Liganden ist das Signal im Vergleich zu neutralen Alkyl-Fp-Derivaten um mehr als 1 ppm verschoben.

Der Vergleich mit den Daten der Cyclopropenyliden-Fp-Kationen ergibt folgendes Bild: Das NMR-Signal des phenylsubstituierten Kations 62a erscheint ziemlich genau in der Mitte zwischen den Werten der kationischen Fp-Derivate mit starken π -Akzeptor-Liganden und dem Bereich der kationischen Fp-Derivate, bei denen die Donormoleküle nur schwache Rückbindungseigenschaften aufweisen. Daraus kann man folgern, daß der Diphenylcyclopropenyliden-Ligand eine mittlere Tendenz zur Rückbindung aufweist. Beim alkyl- und noch mehr bei einem amino-

substituierten Komplex ist die Rückbindung erwartungsgemäß wesentlich schwächer. Bei den Diaminocyclopropenyliden-eisen-Kationen 62c und 62d dürfte die Carbenkomplex-Grenzstruktur nur eine untergeordnete Rolle spielen, während sie bei 62a sicher erheblich am Grundzustand beteiligt ist.

Bei den CO-Frequenzen findet sich diese Abstufung ebenfalls, wenn auch sie bei weitem nicht so empfindlich auf Veränderungen reagiert wie die NMR-Signale der cp-Protonen.

5.4 Reaktivität

5.4.1 Allgemeines

Die Fp-substituierten Cyclopropenyliums Salze 62a-d stehen, was ihre Stabilität betrifft, in völligem Gegensatz zu den G-Cyclopropenylkomplexen 8: Sie sind thermisch bis mindestens 170°C stabil und in kristallinem Zustand, auch an der Luft, unbegrenzt haltbar.

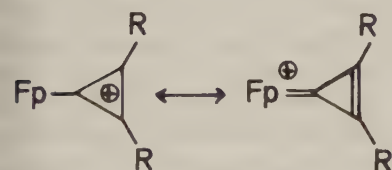
Bei 62a ist eine gewisse Lichtempfindlichkeit zu beobachten, die bemerkenswerterweise von der Größe des Gegenions abzuhängen scheint: Sie nimmt in der Reihe Bromid - Tetrafluoroborat - Perchlorat ab, während das Hexachloroantimonat fast nicht mehr lichtempfindlich ist.

Auch in Lösung sind diese Salze stabil. Allerdings zersetzen sie sich dann allmählich bei Zutritt von Luftsauerstoff; dies gilt besonders für die aminosubstituierten Verbindungen 62c,d (wie Übrigen auch für 62f und vor allem für 75g).

Ansonsten zeigen sie keine merkliche Bereitschaft, mit Elektrophilen zu reagieren. Während beim Komplex 75f mit sehr reaktiven Agenzien (H_2SO_4 , $SbCl_5$) eine elektrophile Substitution des Metalls erreicht werden konnte (76,133), erwiesen sich 62a und c (nur diese Derivate wurden genauer getestet) als weitgehend säurestabil (gegenüber HCl , HBr , $HBF_4 \cdot Et_2O$, CF_3CO_2H). Erst bei Anwesenheit von Iodid kommt es teilweise zu einer Reaktion, deren Verlauf jedoch nicht geklärt werden konnte.

Tabelle 12: NMR-Signale der cp-Protonen verschiedener fp-Derivate

	δ	Lit.
Fp-R (R = Alkyl)	4.6-4.75	(91,92)
Fp-H	4.74	(91)
Fp ₂	4.78	
Fp-R (R = Vinyl, Aryl)	4.7-4.85	(49,92)
Fp-CO-R	4.85-5.0	(48,92)
Fp-X (X = Cl, Br, I)	5.0-5.1	(92)
[Fp-X-Fp] ⁺ (X = Cl, Br, I, H)	5.2-5.3	(109,138)
Fp-CN	5.11	(92)
Fp-SO ₂ -R	5.1-5.4	(100)
Fp-D ⁺ (Do = MeCN, py, PPh ₃ , Me ₂ CO)	5.3-5.5	(115,138)
Fp-D ⁺ ↔ Fp=D ⁺ (Do = CO, Olefin, =CHPh)	5.6-5.9	(24,115,139)



R = NEt₂ 5.25

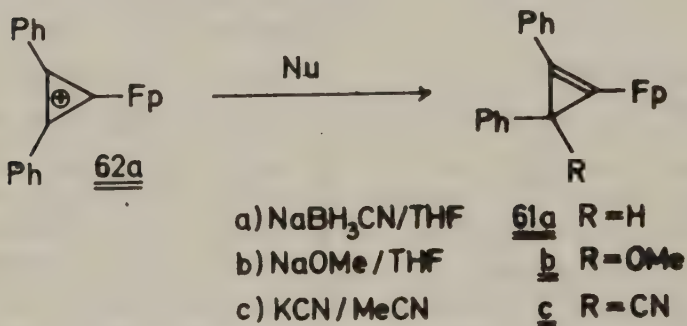
R = tBu 5.41

R = Ph 5.55

Anmerkung: Die Lage der cp-Signale hängt stark vom Medium ab. Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf CDCl₃ oder CD₃CN als Lösungsmittel. In (CD₃)₂CO oder (CD₃)₂SO sind sie um 0.2 - 0.3 ppm nach tieferem Feld verschoben, während in C₆D₆ eine fast ebenso große Verschiebung nach höherem Feld erfolgt.

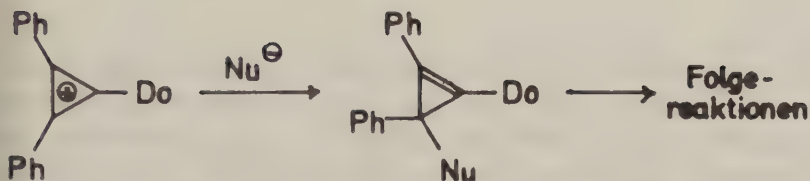
5.4.2 Reaktion von 62a mit Nucleophilen: 2-Metallo-cyclopropene

Erwartungsgemäß reagiert 62a mit Nucleophilen wesentlich leichter als mit Elektrophilen. Man gelangt dabei zu einer dritten Klasse neuartiger Dreiringkomplexe: σ -Cyclopropenylkomplexe 61, bei denen das Metall nicht an der 1-Position, sondern in 2-Stellung, also an der Doppelbindung steht.



Die erhaltenen Verbindungen sind wieder gelbe, kristalline Substanzen, die in den meisten Solvenzien (ausgenommen Alkanen) gut löslich sind. Dafür, daß sie tatsächlich die Struktur 61 besitzen, und daß es sich nicht um 1-Metallo-cyclopropene 8 oder andere isomere Produkte handelt, sprechen folgende Argumente:

1.) Auch andere donorsubstituierte Cyclopropenylkationen werden von Nucleophilen in 2-Position zum Donorrest angegriffen. Als Beispiele seien erwähnt die Reaktion des Cyclopropenylidenkomplexes 75 mit Pyridiniumyliden ⁽¹³¹⁾, sowie von Aminocyclopropenylkationen mit Azid ⁽⁷⁵⁾. Bei beiden Reaktionen werden die zunächst gebildeten Cyclopropenderivate aber nicht gefaßt, sondern lagern in Sechseringen um.



- a) $\text{Do: Mo}^\ominus(\text{CO})_5$, $\text{Nu}^\ominus: \text{RCO}-\text{CH}^\ominus-\text{N}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)$
 b) Do: NR_2 , $\text{Nu}^\ominus: \text{N}_3^\ominus$

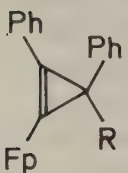
2.) Die erhaltenen Substanzen sind weit weniger zersetzlich, als sie nach den bisherigen Erfahrungen sein müßten, wenn sie dem Strukturtyp 8 angehören würden. Besonders stabil ist die cyanosubstituierte Verbindung 61c, die sich erst oberhalb 160°C zersetzt, ganz im Gegensatz zum akzeptorsubstituierten 1-Metallo-cyclopropen 8a, das schon unter 0°C langsam dimerisiert. 61a und b sind empfindlicher; 61a ist in der Stabilität vergleichbar mit 8a, d.h. es ist wesentlich stabiler als das Isomere 8b. Bezeichnend ist, daß 61a und c eine säulenchromatographische Aufarbeitung praktisch unzersetzt überstehen.

3.) Auch die spektroskopischen Daten (s. Tabelle 13) belegen die Struktur 61. Sowohl die Lage der Carbonylbanden im IR als auch die der cp -Signale im NMR-Spektrum sind verschieden von den Werten normaler Alkyl-Fp-Derivate und damit unvereinbar mit der Struktur 8; sie liegen aber im Bereich der Absorptionen von Fp-Resten, die an $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atome gebunden sind (siehe Tabelle 12). Das Multiplett der Phenylprotonen ist nicht wie bei 8b in 2 Gruppen mit dem Intensitätsverhältnis 3:2 aufgespalten, sondern erscheint in erster Näherung eher als zwei gleich große Singulettpeaks. Das weist daraufhin, daß nicht mehr beide Phenylgruppen an der Doppelbindung sitzen. Daß der Dreiring erhalten geblieben ist, wird durch das Vorhandensein einer intensiven IR-Bande um 1750 cm^{-1} bestätigt.

Überraschend ist nur die Lage des NMR-Signals des 1-Protons in 61a, das bei höherem Feld erscheint als das 1-Proton des Isomeren 8b ! Vielleicht kommt nun der Donoreffekt des Metalls zum Tragen, der nun,

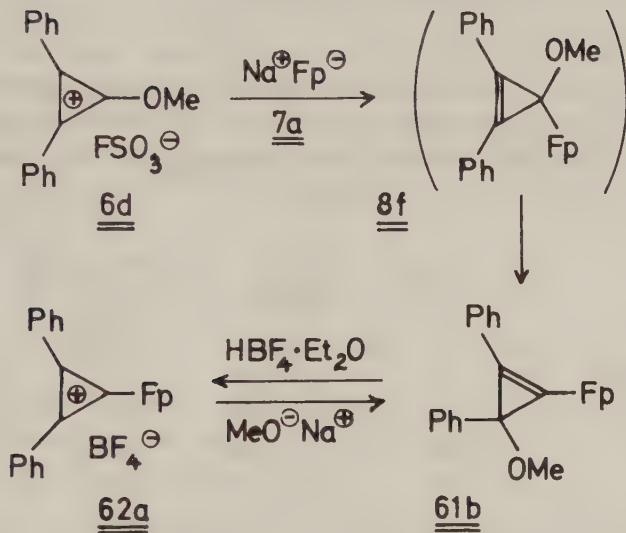
da er in β -Position zum Metall wirkt, die Anisotropieeffekte überwiegt. Daß eine solche Wechselwirkung über den Ring hinweg auftreten kann, wurde ja schon mehrfach im Zusammenhang mit den Reaktionen von Cyclopropyl-Fp 28 und der Cyclopropenyl-Fp-Komplexe 8a bzw. 8e angedeutet. Auch bei der Verbindung 61c wird dieser Effekt sichtbar: Die Cyangruppe bewirkt über den Ring hinweg eine Verringerung der Ladungsdichte am Eisen, so daß im Vergleich zu 61a das cp-Signal um 0.2 ppm nach tieferem Feld verschoben und auch die Lage der Carbonylbanden merklich verändert wird.

Tabelle 13: Spektroskopische Daten der 2-Metallo-cyclopropene 61

		IR (cm ⁻¹) (KBr)	¹ H-NMR (δ) (CDCl ₃)
<u>61a</u>	R = H	2020 } C=O 1958 } 1753 }  1415 } cp 843 }	2.47 (s, 1H) 4.86 (s, 5H) 6.85-7.45 (m, 10H)
<u>61b</u>	R = OMe	2020 } C=O 1958 } 1729 }  1419 } cp 846 }	3.29 (s, 3H) 4.98 (s, 5H) 7.25 (mc, 10H)
<u>61c</u>	R = CN	2205 } C≡N 2030 } C=O 1984 } 1787 }  1420 } cp 850 }	5.09 (s, 5H) 7.0-7.5 (m, 10H)

4.) Die Bildung von 61b aus 62a ist reversibel. Durch Zugabe von Säure kann man 62a zurückerhalten.

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß 61b eine Zwischenstufe bei der Synthese von 62a aus 6d ist (Weg III im Schema 2, S.69). Der



Complex **8f**, der aus **6d** und dem Anion **7a** zunächst gebildet wird, kann nicht isoliert werden, sondern lagert sofort in **61b** um. Dieses Verhalten wirft ein bezeichnendes Licht auf den Stabilitätsunterschied zwischen 1-Metallo-cyclopropenen **8** und 2-Metallo-cyclopropenen **61**.

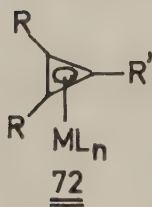
Im übrigen ist darauf hinzuweisen, daß 2-Lithio-cyclopropene und ihre Reaktionen mit Elektrophilen beschrieben sind ⁽¹⁴⁰⁾. Deshalb wurden zunächst auch keine weiteren Umsetzungen mit den Komplexen **61** durchgeführt.

6. Reaktionen von π -Cyclopropenyl-Komplexen

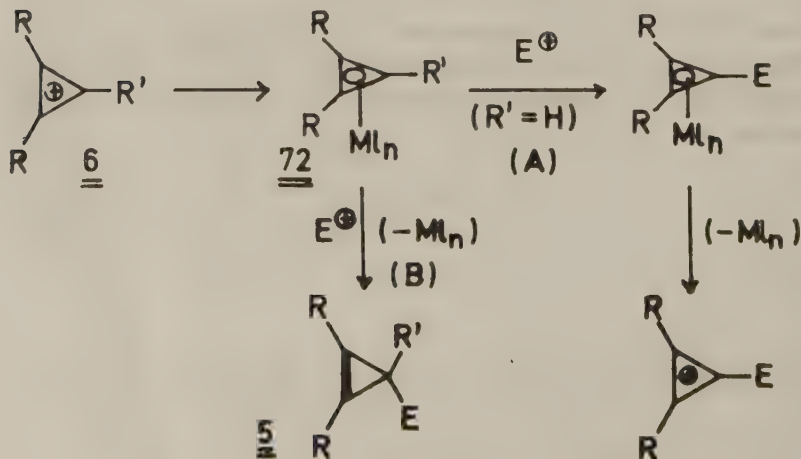
6.1 Allgemeines

Im Gegensatz zu σ -Cyclopropenylkomplexen war eine ganze Reihe von π -Komplexen 72 des Cyclopropenyliums schon seit längerer Zeit bekannt. Versuche zur Umsetzung dieser Komplexe mit Elektrophilen wurden in der Literatur zwar angedeutet (87,128), aber nicht beschrieben.

	R	R'	ML _n	Lit.
a:	Ph	Ph	Ni(cp)	(128)
b:	tBu	tBu	Ni(cp)	(87)
c:	Ph	Ph	Ni(CO)Br	(141)
d:	tBu	tBu	Ni(CO)Br	(87)
e:	tBu	Me	Ni(CO)Br	(87)
f:	Ph	Ph	Ni(py) ₂ Br·py	(142)
g:	Ph	Ph	Mo(cp)(CO) ₂	(143)
h:	Ph	Ph	V(CO) ₅	(144)



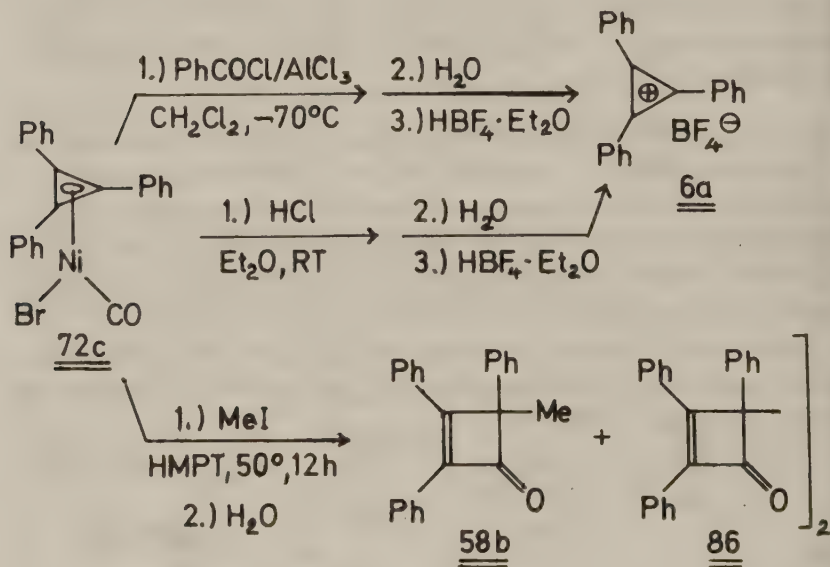
Wie viele π -Cyclopentadienyl- und π -Cyclobutadienylkomplexe könnten auch diese η^3 -Cyclopropenylkomplexe 72 mit Elektrophilen reagieren, wobei neue, am Ring substituierte Komplexe entstehen würden (Weg A).



6.2 Reaktionen des Carbonyl- η^3 -(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)-nickel-bromids mit Elektrophilen

Für Reaktionen mit Elektrophilen wurde die leicht zugängliche Verbindung 72c gewählt, die auch am meisten Ähnlichkeit mit den Corey-Komplexen 85 hat.

Bei der Umsetzung von 72c mit Benzoylchlorid/Aluminiumchlorid bei tiefer Temperatur wird das Cyclopropenylkation fast vollständig zurückgebildet; nach Abtrennung wasserlöslicher Nickelsalze und Zugabe von Fluoroborsäure erhält man 6a (BF_4^-) in hoher Ausbeute. Auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff, der mit 72c aber erst oberhalb 0°C reagiert, wird das Cyclopropenylsystem freigesetzt.



Unter Corey-Semmelhack-Bedingungen (mit Methyljodid in einem polaren aprotischen Solvens) tritt eine ganz andere Reaktion ein: Man findet 4-Methyl-2,3,4-triphenyl-cyclobutenon 58b (spektroskopische Daten s. Tabelle 14). Wahrscheinlich kommt es bei dieser Reaktion zunächst zu einer CO-Einschiebung in den Dreiring, wobei ein Oxocyclobutenyl-

omplex vom Typ 29 gebildet wird; dieser wird dann wie die π -Allyl-
omplexe 85 alkyliert. Von den Nebenprodukten, die bei dieser Um-
setzung entstehen, war nur eines genauer zu charakterisieren: Nach
t- und Massenspektrum handelt es sich wahrscheinlich um Bi-(1-oxo-
3,4-triphenyl-cyclobutenyl) (86).

abelle 14: Spektroskopische Daten der Cyclobutenon-Derivate
58 und 86

	IR (KBr) (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ)	MS (70eV) (m/e)
<u>3a</u>	1758 C=O 1618 C=C ^{*)}	-	296 (M^+)
<u>3b</u>	1748 C=O 1618 C=C ^{*)}	1.57 (s, 3H) 7.0-7.8 (m, 15H)	310 (M^+)
<u>58</u>	1750 C=O 1622 C=C ^{*)}	-	590 (M^+)

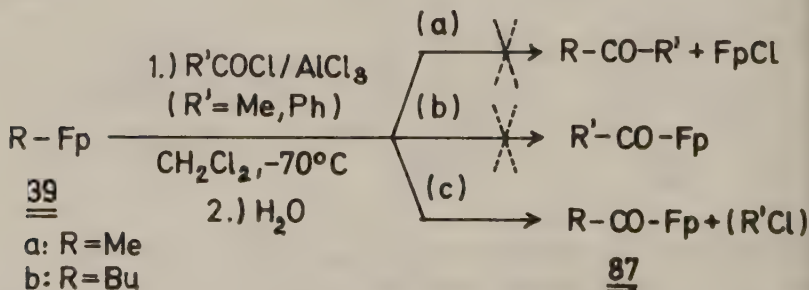
) Die C=C-Banden sind sehr schwach.

7. Reaktionen von Alkyl-Fp-Komplexen mit Acylchloriden und Lewis-Säure bzw. mit Acylkationen

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen am Komplex 8a wurden zu Vergleichszwecken auch einfache Alkyl-Fp-Derivate 39 mit reaktiven Acylierungsmitteln umgesetzt. In der Literatur ist nichts darüber beschrieben, wenn man von Reaktionen mit Allyl-Fp ⁽²³⁾ und Benzyl-Fp ⁽¹⁴⁶⁾ absieht, die jeweils nach einem speziellen Schema ablaufen.

Es wurde angenommen, daß die Komplexe 39 mit Säurechloriden in der Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Ketonen reagieren würden. Dies würde den Reaktionen von 39 mit Protonsäuren oder mit Tritylsalzen entsprechen (s. Schema 1, S.34) bzw. der Reaktion von Alkyltetracarbonylferraten mit Säurechloriden, bei der auch Ketone gebildet werden ^(40,41).

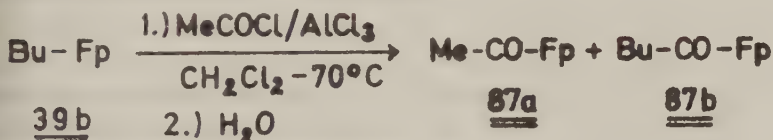
Diese Reaktion tritt aber nicht ein, bzw. sie spielt nur eine untergeordnete Rolle (Weg a). Hauptprodukte sind Acyl-Fp-Derivate 87 ! Man findet dabei in der Regel nicht diejenigen Komplexe, die man sich durch Substitution des Alkylrests von 39 durch ein Acylkation entstanden denken kann (Weg b), sondern diejenigen, die formal durch Decarbonylierung des Acylchlorids und Einschlebung des CO-Moleküls in die C-Fe-Bindung von 39 gebildet werden (Weg c).



Die entstehenden Reaktionsgemische sind ziemlich komplex, so daß die Aufarbeitung und die Reinisolierung von 87 nicht einfach ist. Die Ausbeute an 87 ist noch am besten (bis ca. 60 %), wenn man die Reaktion bei tiefer Temperatur (-70°C) durchführt, wobei allerdings ein

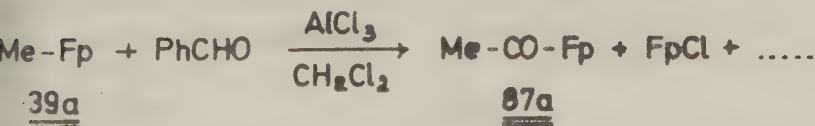
Verschuß an Aluminiumchlorid (bezogen auf das Säurechlorid) erforderlich ist. Wichtigstes Nebenprodukt ist immer Fp-Chlorid (14a).

Das Reaktionsgeschehen wird noch komplizierter, wenn man Acetylchlorid/Aluminiumchlorid auf Butyl-Fp (39b) einwirken läßt; bei dieser Umsetzung entstehen zwei Acyl-Fp-Komplexe, nämlich Acetyl-Fp (37a) und Valeroyl-Fp (87b). Hier ist also formal auch der Weg beschritten worden. Bei den Reaktionen mit Benzoylchlorid wurde dagegen nie Benzoyl-Fp (87c) gefunden.



Verwendet man statt der Aluminiumchlorid-Addukte der Säurechloride deren Antimonpentachlorid-Addukte, oder stellt man "echte" Acylationen nach Olah her ⁽¹⁴⁷⁾ und läßt sie mit 39 reagieren, so wird ebenfalls 87 gebildet; es entstehen aber in beiden Fällen mengenmäßig noch mehr Nebenprodukte. (Mit Antimonpentachlorid wird 14a zum Hauptprodukt; dieses Reagens wirkt also hauptsächlich chlorierend auf die Alkylkomplexe.)

Die Bildung von Acyl-Fp erfolgt übrigens auch, wenn man an Stelle des Säurechlorids einen Aldehyd einsetzt :



Das gebildete Acetyl-Fp läßt sich hier sogar leichter isolieren als bei den Versuchen mit Säurechloriden, auch wenn die Ausbeute etwas geringer ist.

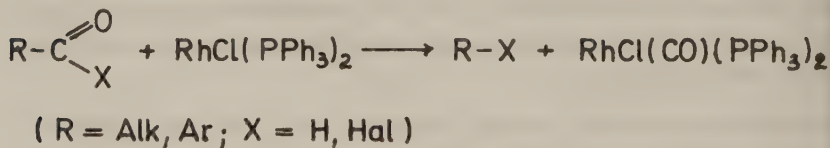
Mit Aluminiumchlorid allein, ohne Carbonylverbindung, findet keine Reaktion statt (abgesehen von der Bildung einer geringen Menge 14a).

Der Mechanismus dieser Reaktion konnte nicht genau geklärt werden. Der erste Schritt ist sicherlich der Angriff des Elektrophils am Metall. In dem dabei gebildeten Komplex dürfte dann eine Wanderung von Kohlenmonoxid erfolgen.

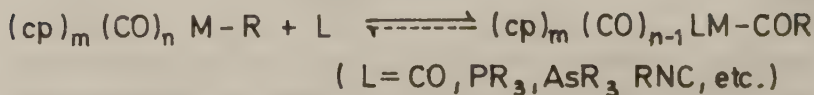
Anzumerken ist, daß es nie gelang, die direkten Decarbonylierungsprodukte der Carbonylverbindungen (Phenyl- bzw. Alkylchloride, Benzol) zu isolieren. Wahrscheinlich reagieren sie unter den angewendeten Bedingungen weiter. (Dafür konnte bei einigen Versuchen das Keton, das ursprünglich erwartet worden war (Weg a), in geringer Menge nachgewiesen werden.)

Die hier beschriebene Bildung von Acyl-Komplexen aus Alkyl-Komplexen durch Kohlenmonoxid-Aufnahme aus Carbonylverbindungen ist an sich zwar neuartig; sie kann aber als Kombination von bekannten Reaktionen angesehen werden:

1) Aldehyde und Säurehalogenide werden durch den sog. Wilkinson-Katalysator ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) decarbonyliert ⁽¹⁴⁸⁾:



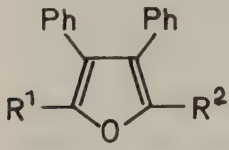
2) Alkylderivate von Metallcarbonylkomplexen können bei der Einwirkung von Lewis-Basen Kohlenmonoxid in die Metall-Alkyl-Bindung einschieben ^(19,98,115-117):



Die Furane entstehen in mäßiger bis guter Ausbeute und können ohne größeren Aufwand isoliert werden. Als Strukturbeweis kann man bewerten, daß bei der Acetylierung des Cyclopropens 3a dieselbe Verbindung (54a) entsteht wie bei der Benzoylierung von 3b.

Die spektroskopischen Daten der Furane sind in Tabelle 15 aufgeführt (Außer dem Lepiden (54b) handelt es sich um neue Verbindungen.) Die IR-Spektren sind wenig aussagekräftig, da sie erwartungsgemäß nur die für aromatische Systeme typischen Banden enthalten.

Tabelle 15: Spektroskopische Daten der Furane 54

		$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ)	MS (70 eV) (m/e)
<u>54a</u>	$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}$	2.43 (s, 3H) 7.25 (mc, 15H)	310 (100%, M^+) 267 (25%, $\text{M} - \text{MeCO}$) 205 (5%, $\text{M} - \text{PhCO}$) 105 (10%, PhCO^+) 43 (5%, MeCO^+)
<u>54b</u>	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$	7.25 (mc)	-
<u>54c</u>	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$	2.33 (s, 6H) 7.15 (mc, 10H)	248 (100%, M^+) 205 (30%, $\text{M} - \text{MeCO}$) 43 (15%, MeCO^+)

Diese Furansynthese aus Cyclopropenen ist im Prinzip nicht völlig neuartig. Man weiß, daß aus acylsubstituierten Allylkationen analog 88 durch Ringschluß Furane entstehen können (149); allerdings wurden diese Kationen auf einem anderen Wege gewonnen. Auch 1-Acyl-cyclopropene und Cyclopropen-1-carbonsäurederivate geben beim Erhitzen oder bei der Reaktion mit Nucleophilen Furanderivate (150-152). Diese Reaktionen sind aber letztlich verschieden von denjenigen, die

n der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. Cyclopropanderivate haben bei der Acylierung übrige ringgeöffnete Produkte (153).

nicht anwendbar ist diese Furansynthese auf stabilisierte Cyclopropene bzw. auf Elektrophile, die weniger reaktiv sind als die verwendeten Acylierungsmittel. So ist Diphenylcyclopropencarbonsäure-ester 67 auch bei Raumtemperatur gegenüber Acylchlorid-Lewisäureaddukten weitgehend inert. (Er reagiert sogar mit starken Säuren $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) nur sehr langsam.) Andererseits wird keines der hier untersuchten Cyclopropene von Dimethylcarbonylchlorid/Aluminiumchlorid oder von Carbeniumionen angegriffen, bei denen die positive Ladung durch ein N-Atom stabilisiert ist.

Es wird die Aufgabe zukünftiger Untersuchungen sein, die synthetischen Möglichkeiten dieser Reaktionen bei anderen Cyclopropenen zu überprüfen, vor allem bei Alkylderivaten, die z.T. leicht zugänglich sind, und bei Cyclopropenen mit funktionellen Gruppen.

C) Experimenteller Teil

Verwendete Geräte:

IR: IR-Spektralphotometer Perkin-Elmer Modell 125 und Modell 157
 NMR: Kernresonanzspektrometer Varian A 60 und EM 360
 MS: Massenspektrometer AEI MS 902 (Associate Electrical Industries)

Die als Ausgangssubstanzen benötigten Übergangsmetallkomplexe wurden zum größten Teil von den Firmen Ventron GmbH (Karlsruhe), Pressure Chemicals (Pittsburgh) und Fluka AG (Buchs) bezogen.

Alle Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die dafür verwendeten Gefäße (Schlenkkolben, Fritten, etc.) wurden zuvor unter Anlegen eines Vakuums mittels Fächelflamme ausgeheizt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und absolutiert (154-157) und im Stickstoffstrom destilliert.

Säulenchromatographie:

Es wurde "Kieselgel 0.05-0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Firma Merck verwendet. Für die Aufarbeitung luftempfindlicher Produkte wurde es zuvor entweder mehrere Stunden im Hochvakuum bei 150°C (Ölbad) ausgeheizt oder wenigstens mit stickstoffgesättigtem Hexan gewaschen. Es wurden dann Säulen benutzt, mit denen ein Arbeiten unter Luftausschluß möglich ist. (Sie besitzen sowohl am oberen Ende als auch unten am Auslauf Normschliffkerne bzw. -hülsen und angesetzte Hähne zur Stickstoffzufuhr.)

Die Säulendimensionen und die für die einzelnen Fraktionen verwendeten Lösungsmittelmengen richteten sich im allgemeinen nach der Menge des zu trennenden Gemisches wie folgt:

Substanz- menge	Füllhöhe der Säule	Säulen- durchmesser	Laufmittelmenge pro Fraktion
bis ca. 2 g	ca. 35 cm	1.5 cm	30-40 ml
über 2 g	ca. 45 cm	2 cm	60-80 ml
über 4 g	ca. 45 cm	3 cm	80-100 ml

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

: Herstellung von Komplexanionen mit Hilfe der Alkalimetall-
addukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen u. Benzophenon
(Allgemeine Arbeitsweise)

Die Reduktionsmittel wurden meistens in Form 1-molarer Lösungen in THF eingesetzt ⁽⁴²⁾, Benzophenon-dilithium in 0,5-molarer Lösung. Im allgemeinen wurden 5 ml einer solchen Lösung (5 mmol Reduktionsmittel) langsam zu einer gerührten Lösung von 2,5 mmol des dimeren Komplexes 13 in etwa 10 ml THF zugetropft. Bei 13a und 13d brauchte die vorgelegte Lösung dabei nur mit einem Wasserbad gekühlt zu werden, während bei 13b und 13c eine Kühlung auf -70°C erforderlich war. Bei 13e wurde die Lösung des Radikalanions schnell zu der auf 70°C gekühlten Lösung des Dimeren zulaufen gelassen; die Mischung wurde kurz auf -20°C erwärmt und dann sofort wieder auf -70°C abgekühlt.

Die Reduktion von 15a erfolgte derart, daß zu seiner Lösung (5 mmol 0,98 g in 5 ml THF) so lange Reduktionsmittel (be oder bi ^{*)}) zuge- tropft wurde (Kühlung mit einem Wasserbad), bis die Flüssigkeit einen gerade eben erkennbaren, bleibenden Grünstich zeigte. (Die zu- getropfte Menge entsprach dann recht genau derjenigen, die für eine vollständige Umsetzung berechnet worden war.)

Für weitere Umsetzung wurden die so erhaltenen Metallat-Lösungen meistens auf -70°C abgekühlt, dann wurde das Elektrophil zugegeben (meist in bis zu 10-proz. Überschuß); die Lösung wurde noch etwa 30 min bei Raumtemperatur gerührt und schließlich zur Aufarbeitung im Vakuum eingedampft.

Eventuelle Abweichungen von diesem allgemeinen Schema sind bei den einzelnen Versuchsbeschreibungen angeführt.)

Neuzuglich der spektroskopischen Daten bekannter Verbindungen, die nach dieser Arbeitsweise hergestellt wurden, sei auf die angegebenen Literaturstellen verwiesen (siehe auch Tabelle 1).

*) Die für die einzelnen Reduktionsmittel verwendeten Kürzel sind auf Seite 8 erläutert.

B: Herstellung von Metallatanionen mit dem konventionellen Amalgam-

Verfahren und ihre weitere Umsetzung (Allgemeine Arbeitsweise)

Die Lösung des dimeren Komplexes 13 in THF wurde mit 2-proz. Natriumamalgam (ca. 10-fache Gewichtsmenge bezogen auf 13; entspricht einer ca. 50-proz. Überschuß an Natrium) 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung des Komplexanions wurde dann vom Quecksilber dekantiert, indem man sie über ein knieförmig gebogenes Glasrohr in einen zweiten Kolben überfließen ließ, in dem sich die gerührte und auf -70°C gekühlte Suspension des Cyclopropenyliums Salzes (meist in THF) befand, mit dem das Anion umgesetzt werden sollte. (Hier wurde immer ein bis zu 20-proz. Überschuß des Elektrophils verwendet; genaue Mengenangaben siehe bei den einzelnen Versuchen.)

1) Triphenylzinn-Derivate von 7b-d

Nach der Methode A wurden (mit na) die Anionen

a) 7b , b) 7c , c) 7d

hergestellt und mit 1.93 g (5 mmol) Triphenylzinnchlorid (in 10 ml THF gelöst) umgesetzt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung i.Vak. wurde das Naphthalin durch Hochvakuumsublimation ($30-40^{\circ}\text{C}$) abgetrennt. Der Rückstand der Sublimation wurde durch SC (Toluol als Laufmittel) aufgearbeitet. Nach Eindampfen des Eluats i.Hochvak. blieben die Derivate bereits ziemlich sauber zurück.

a) Tetracarbonyl-triphenylstannyl-cobalt

Ausbeute: 0.99 g = 1.90 mmol = 38 %

Schmp. ca. 116° (Lit.⁽⁵⁰⁾ 120°)

(Die Ausbeute war hier gering, weil die Reduktion von 13b bei Raumtemp. vorgenommen worden war.)

b) Pentacarbonyl-triphenylstannyl-mangan

Ausb.: 2.29 g = 4.20 mmol = 84 %

Schmp.: $142-145^{\circ}$ (Lit.⁽⁵¹⁾ $148-150^{\circ}$)

c) Tricarbonyl-cyclopentadienyl-triphenylstannyl-molybdän

Ausb.: 2.41 g = 4.05 mmol = 81 %

Schmp.: $203-206^{\circ}$ (Lit.⁽⁵³⁾ $212.5-213.5^{\circ}$)

Ein kleiner Teil wurde aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert:

Schmp.: $212-214^{\circ}$

Acyl-Fp-Derivate

näB A(na) wurde 7a hergestellt und mit
0.40 ml (0.44 g, 5.6 mmol) Acetylchlorid
0.60 ml (0.73 g, 5.2 mmol) Benzoylchlorid
in jeweils 5 ml THF) umgesetzt. Nach Eindampfen der Lösung i.Vak.
wurde der Rückstand mittels SC aufgearbeitet:

Fraktion (Toluol): hauptsächlich Naphthalin

Fraktion (CH_2Cl_2): geringe Mengen von 13a (Edukt)

Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): Nach Eindampfen des Eluats i.Vak.
wurde der Rückstand bei 80° bzw. 100° i.Hochvak. sublimiert.

) Acetyl-dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen (87a)

usb.: 0.59 g = 2.81 mmol = 56 %

schmp.: $58-59^\circ$ (Lit.⁽⁴⁸⁾ $56-57^\circ$)

) Benzoyl-dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen (87c)

usb.: 0.73 g = 2.59 mmol = 52 %

schmp.: $60-63^\circ$ (Lit.⁽⁴⁹⁾ $59-62^\circ$)

Reduktionen mit Anthracennatrium (an)

näB A(an) wurden 7a bzw. 7d hergestellt und folgendermaßen umgesetzt:

) 7a mit 0.40 ml (0.91 g, 6.4 mmol) Methyljodid

) 7d ebenso

) 7a mit 0.60 ml (0.66 g, 5.2 mmol) Benzylchlorid

) 7a mit 0.70 ml (0.60 g, 5.5 mmol) Trimethylsilylchlorid

Die elektrophilen Reagenzien waren in jeweils 5 ml THF gelöst.)

Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. wurde der Rück-
stand in jeweils 10 ml Hexan aufgenommen. Nachdem unlösliche Bestand-
teile (vor allem Alkalihalogenide und Anthracen) abgefrittet worden
waren, wurde mit Toluol als Solvens chromatographiert. Das beim Ein-
dampfen des Eluats i.Hochvak. erhaltene kristalline Produkt war in
der Regel ausreichend sauber. Die weitere Reinigung erfolgte, wenn
nötig, durch Hochvakuumsublimation (im Fall a) bei $30-40^\circ$, bei b) und
c) bei $60-80^\circ$ bzw. bei c) durch Umkristallisieren aus Hexan (Kühlung
auf -60°C).

) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-methyl-eisen

usb.: 0.76 g = 3.95 mmol = 79 %

schmp.: $80-82^\circ$ (Lit.⁽²⁶⁾ $78-82^\circ$)

b) Tricarbonyl-cyclopentadienyl-methyl-molybdän

Ausb.: 0.91 g = 3.5 mmol = 79 %

Schmp.: 119-121° (Lit.⁽²⁶⁾ 124°)

c) Benzyl-dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen

Ausb.: 0.82 g = 3.05 mmol = 61 %

Schmp.: 51-53° (Lit.⁽¹⁰⁰⁾ 55-57°)

d) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-trimethylsilyl-eisen

Ausb.: 0.85 g = 3.4 mmol = 68 %

Schmp.: 68-69° (Lit.⁽⁴⁷⁾ ca. 70°)

4) Reduktionen mit Phenanthrennatrium (pe)

Gemäß A wurde 7a (mit pe) hergestellt und mit

a) 0.70 ml (0.60 g, 5.5 mmol) Trimethylsilylchlorid

b) 0.60 ml (0.77 g, 5.6 mmol) Butylbromid

(jeweils in 5 ml THF gelöst) umgesetzt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. wurde mit Toluol als Solvens chromatographiert. Das Eluat wurde i.Vak. eingedampft, der Rückstand i.Hochvak. bei 70° sublimiert bzw. destilliert.

a) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-trimethyl-silyl-eisen (79)

Ausb.: 0.69 g = 2.75 mmol = 55 %

Sonstige Daten s. 3d)

b) Butyl-dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen (39b)

Ausb.: 0.74 g = 3.15 mmol = 63 %

Orangegelbes. luftempfindliches, zersetzliches Öl

IR (Öl/NaCl): 2910, 1998, 1945, 1137, 845, 830 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): 0.88 (mc, 3H), 1.43 (mc, 6H), 4.67 (s, 5H)

5) Reduktionen von 13 mit anschließender Isolierung der Metallate

a) Kalium-dicarbonyl-cyclopentadienyl-ferrat (7a-K⁺)

Bereits beim Zutropfen der Naphthalinkalium-Lösung zur Lösung von 13a bildete sich ein orangegelber, kristalliner Niederschlag des Kaliumsalzes von 7a. Es wurde dann durch Zutropfen von 25 ml Benzol vollständig ausgefällt, abgefrittet und mit 3-mal 5 ml Hexan gewaschen. Da es sich bei Raumtemp. schnell dunkel färbte, wurde es in 10 ml THF aufgenommen und wie bei 3a) in das Methylderivat (Ausb.: 0.69 g = 3.6 mmol = 72 %) überführt.

) Natrium-tetracarbonyl-cobaltat (7b-Na⁺)

Die gemäß A (mit Na, Na⁺) gewonnene Lösung des Anions wurde 25 ml Hexan eingetropft. Der ausgefallene, fast farblose Niederschlag wurde abgefrühtet, mit 3-mal 5 ml Hexan gewaschen und i.Hochvak. getrocknet. (Das Salz ist bei Raumtemp. unter Luftausschluß stabil.)
Ausb.: 0,87 g = 4.5 mmol = 90 %

) Natrium-pentacarbonylmanganat (7c-Na⁺)

Beim Zutropfen von 25 ml Hexan in die Lösung des Anions schied sich ein gelbes Öl ab. Die Überstehende Flüssigkeit wurde abpipettiert und das Öl unter Rühren 3-mal mit 10 ml Hexan gewaschen. Dann wurde es i.Hochvak. einige Stunden getrocknet, wobei es vollständig kristallisierte.

Das Produkt wurde dann wieder in 10 ml THF gelöst und mit 0,60 ml (0,66 g, 5.2 mmol) Benzylchlorid umgesetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und dann i.Hochvak. eingedampft. Nach Extraktion (Toluol) erhielt man ein schwachgelbes Öl, das allmählich kristallisierte:

Benzyl-pentacarbonyl-mangan:

Ausb.: 0,90 g = 3.15 mmol = 63 %
Schmp.: 39° (nach Sublimation) (Lit.⁽⁵²⁾ 37.5-38.5°)

) Natrium-tricarbonyl-cyclopentadienyl-molybdat (7d-Na⁺)

Das Salz wurde nach dem gleichen Verfahren isoliert wie 7b.
Es wurde dann wieder in THF aufgelöst und wie bei 3b) in das Methyl-derivat (Ausb.: 0,75 g = 2.9 mmol = 58 %) überführt.

) Reduktion von 14a

Bei einer Lösung von 2,13 g (10 mmol) Fp-Chlorid (14a)⁽¹⁵⁸⁾ wurden 10 ml Naphthalinlithium-Lösung zugetropft. Nach Eindampfen der Lösung i.Hochvak. wurde der Rückstand durch SC aufgearbeitet:

Fraktion (Toluol): Naphthalin

Fraktion (Benzol): Der nach Eindampfen des Eluats erhaltene Rückstand wurde aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert:

Dimer (13a):

Ausb.: 1,66 g = 4.7 mmol = 94 %
Schmp.: 190-191° (Lit.⁽²⁵⁾ 192°)

7) Reduktionen von 13a mit den Anionen von Pyridin und Benzophenon

a) 0.23 g (10 mmol) Natrium wurden in eine Lösung von 1.58 g (20 mmol) Pyridin in 20 ml THF eingetragen. Zunächst färbte sich die Lösung rot, um dann allmählich in eine dicke, hellgelbbraune Suspension überzugehen. Nachdem 3 Tage bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde eine Lösung von 1.77 g (5 mmol) 13a in 10 ml THF zuge-
tropft, wobei eine tiefrotbraune Lösung entstand, zu der 1.10 ml (1.21 g, 9.6 mmol) Benzylchlorid (in 5 ml THF) gegeben wurde. Nach Eindampfen der Reaktionslösung, SC(Toluol) und Hochvakuum-Sublimation (70-80°) konnte Benzyl-fp (Ausb.: 1.40 g = 5.2 mmol = 52 %; Daten s. 3c)) isoliert werden.

b) 5 ml einer Lösung von Benzophenonlithium (be) und eine Lösung von 2.5 mmol 13a in 10 ml THF wurden miteinander vermischt und 24 h gerührt. Die Lösung, die dann immer noch die tiefblaue Farbe des Ketyls hatte, wurde wie bei 3) mit Methyljodid bzw. Benzylchlorid umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie bei 3) konnte Methyl-fp (Ausb.: 0.58 g = 3.0 mmol = 60 %) bzw. Benzyl-fp (Ausb.: 0.56 g = 2.1 mmol = 42 %) isoliert werden.

c) Gemäß A wurden 2.5 mmol 13a zunächst mit 10 ml Benzophenon-dilithium-Lösung (0.5-molar) und dann mit 0.80 ml (0.76 g, 10 mmol) Allylchlorid umgesetzt. Nach Eindampfen der Lösung i.Hochvak. und SC (Toluol) wurde Allyl-dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen ⁽²¹⁾ als orangegelbes Öl isoliert, das nicht mehr weiter gereinigt wurde.
Ausbeute: 0.32 g = 1.47 mmol = 29 %

8) Derivate von 16a

Gemäß A wurde 16a (mit be bzw. bi) hergestellt und mit

a) 3.86 g (10 mmol) Triphenylzinnchlorid

b) 0.64 g (5 mmol) Dimethylformamiddichlorid

umgesetzt. Die Lösung bzw. Suspension des Elektrophils (in jeweils 10 ml THF) wurde dabei vorgelegt (unter Kühlung auf -70°C). Nach Eindampfen i.Hochvak. erfolgte SC:

1.Fraktion (Hexan): verworfen

2.Fraktion (Toluol): Der nach dem Eindampfen verbleibende Rückstand

urde in 10 ml Methylenchlorid aufgelöst; die Lösung wurde mit 15 ml Hexan versetzt und dann vorsichtig i.Vak. bis auf ca. 5 ml eingedampft. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und nochmals auf diese Weise umkristallisiert. (Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte weiteres Material erhalten werden.)

Tetracarbonyl-bis(triphenylstannyl)-eisen

usbeute: 1.82 g = 2.10 mmol = 42 %

rs. oberhalb 115°

Tetracarbonyl-(dimethylamino-methylen)-eisen

usbeute: 0.59g = 2.62 mmol = 52 %

chmp.: 59° (Lit. (55) 55-56°)

3.Fraktion (CH₂Cl₂): enthält die Hauptmenge des Benzophenons)

Carbonyl-cyclopentadienyl-triphenylstannyl-nickel (22a)

Das Komplexdimere 13e wurde aus Nickelocen (159) und Nickeltetracarbonyl nach einer Literaturvorschrift (65) hergestellt.

Gemäß A(na) wurde 7e gewonnen und mit 2.00 g (5.2 mmol) Triphenylstannylchlorid (in 15 ml THF) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst wie bei 1) aufgearbeitet. Das Eluat der SC wurde auf 5 ml eingedampft und dann mit 10 ml Hexan verdünnt. Nachdem diese Lösung eine Woche bei -20°C gehalten worden war, wurde der ausgefallene gelbliche Niederschlag abgerittet und verworfen. Nach Eindampfen des Filtrats i.Vak. wurde der Rückstand wieder in 5 ml Toluol aufgelöst; die Lösung wurde mit 15 ml Methanol versetzt und auf -20° gekühlt. Der ausgefallene, hellrote Niederschlag wurde abgerittet, mit Methanol gewaschen und i.Hochvak. getrocknet:

usbeute: 1.66 g = 3.3 mmol = 66 %

chmp.: 91-92°

⁴H²⁰NiOSn (501.83) Ber. C 57.44 H 4.02

Gef. C 57.38 H 4.11

Spektroskopische Daten s. Tabelle 3)

Acetyl-carbonyl-cyclopentadienyl-nickel (22b)

Gemäß A(an) wurde 7e hergestellt und mit 0.40 ml (0.44 g, 5.6 mmol) Acetylchlorid umgesetzt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung i.Vak.

wurde der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde wieder i.Vak. eingedampft und der Rückstand i.Hochvak. (50-60°C) destilliert:

Gelbes Öl, Ausb.: 0.205 g = 1.05 mmol = 21%

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 3)

Wegen der unangenehmen Eigenschaften der Verbindung (s.S.21) wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

b) 7e wurde gemäß A(pe) hergestellt und dann wie bei a) umgesetzt. Die Destillation wurde gleich mit dem Rückstand der Reaktionslösung durchgeführt (keine Abtrennung des Phenanthrens).

Ausbeute: 0.155 g = 0.80 mmol = 16 %

11) Carbonyl-cyclopentadienyl-propionyl-nickel (22c)

a) 7e (gemäß A(pe) erhalten) wurde mit 0.65 ml (0.70 g, 7.5 mmol) Propionylchlorid umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. wurde der Rückstand mittels SC aufgearbeitet:

1.Fraktion (Toluol): Phenanthren und 13e (Edukt)

2.Fraktion (Toluol/CHCl₃ 1:1): Nach Eindampfen des Eluats i.Hochvak. wurde der Rückstand i.Hochvak. destilliert:

Gelbes Öl; Ausb.: 0.145 g = 0.69 mmol = 14 %

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 3)

b) Reaktion von 22c mit Methyljodid:

Das Produkt und 0.10 ml (0.23g, 1.6 mmol) Methyljodid wurden in 10 ml HMPT aufgelöst; die Lösung wurde auf 50°C erwärmt. Nach kurzer Zeit erfolgte ein rascher Farbumschlag nach grün. Danach wurde auf Raumtemp. abgekühlt, 20 ml Wasser zugegeben und die Mischung 3-mal mit 5 ml Ether ausgeschüttelt. Der Ether wurde über eine kurze Vigoureux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Normaldruck) unterworfen: Die im Bereich zwischen 70 und 90°C übergehende Flüssigkeit besteht nach IR und NMR größtenteils aus Methyl-ethyl-keton (Rohausbeute: 0.05 g = 0.7 mmol)

12) Benzoyl-carbonyl-cyclopentadienyl-nickel (22d)

Gemäß A(na) wurde 7e hergestellt und mit 0.60 ml (0.73g, 5.2 mmol)

nzoylchlorid (in 5 ml THF) umgesetzt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung i. Vak. wurde mittels SC aufgearbeitet:

Fraktion (Toluol/Hexan 1:1): verworfen

Fraktion (Benzol): Nach den Spektren (s. Tabelle 3) besteht die Fraktion hauptsächlich aus 22d (Geschätzte Ausbeute mindestens 4,50 g = 1.95 mmol = 39 %); es war nicht möglich, die Verunreinigungen ohne die weitgehende Zersetzung von 22d abzutrennen.

4) Reaktion von 22d mit Methyljodid:

Das bei 12a) erhaltene Produkt wurde mit 1.0 ml (2.28 g, 16 mmol) Methyljodid in der bei 11b) beschriebenen Weise umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog. Die bei der Kugelrohrdestillation (14 Torr) bei ca. 90° übergehende Flüssigkeit ist nach IR und NMR fast reines Acetophenon (Ausb.: 0.18 g = 1.5 mmol)

5) 1-Methoxy-2,3-diphenyl-cyclopropenylium-fluorosulfat (6d)

Eine Lösung von 4.12 g (20 mmol) Diphenylcyclopropenon (23a)⁽⁷⁸⁾ und 1.70 ml (2.40 g, 21.0 mmol) Fluorsulfonsäuremethylester in 40 ml Ether/Benzol 1:1 wurde bei Raumtemp. 15 h gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgefiltriert, 3-mal mit 5 ml Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet: Farbloser, hygroskopischer Feststoff.

Ausbeute: 6.08 g = 9.50 mmol = 95 %

Schmp.: 166-170° (Zers.)

$^{16}\text{H}_{13}\text{FO}_4\text{S}$ (320.34) Ber. C 59.99 H 4.10

Gef. C 59.97 H 4.22

Spektroskopische Daten s. Tabelle 4)

4) 2,3-Di-t-butyl-1-methoxy-cyclopropenylium-fluorosulfat (6h)

Eine Lösung von 3.32 g (20 mmol) Di-t-butylcyclopropenon (23b)⁽⁷²⁾ und 1.70 ml (2.40 g, 21 mmol) Fluorsulfonsäuremethylester in 20 ml Ether wurde 15 h gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde wie bei 13) behandelt: Farbloser, hygroskopischer, zerfließlicher Festst.

Ausbeute: 4.80 g = 8.57 mmol = 86 %

Schmp.: 88-90°

$^{12}\text{H}_{21}\text{FO}_4\text{S}$ (280.36) Ber. C 51.41 H 7.55

Gef. C 51.38 H 7.40

Spektroskopische Daten s. Tabelle 4)

15) 1,2-Di-t-butyl-3-methyl-cyclopropenylium-perchlorat (6g)

Zu einer Suspension von 2.80 g (10 mmol) 6h in 10 ml Ether werden bei -70° 5.5 ml einer 2-molaren Lösung von Methylolithium in Ether zugetropft. Nachdem 1 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurden 20 ml Eiswasser zugegeben. Die Etherphase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase mit 3-mal 10 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten Etherphasen (Über MgSO_4) wurde bei 0°C eine Mischung aus 1.5 ml 7C-proz. Perchlorsäure und 20 ml Acetanhydrid zugetropft. Nachdem die Lösung 1 Woche im Kühlschrank gestanden war, wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt.

Ausbeute: 1.90 g = 7.1 mmol = 71 %

(Die Substanz war nach IR und NMR mit der in der Literatur (72) beschriebenen identisch.)

16) Di-t-butyl-cyclopropenon-Bortrifluorid-Addukt (25b)

Eine Lösung von 0.83 g (5.0 mmol) 23b und 0.65 ml (0.73 g, 5.13 mmol) Borfluorid-Diethylether-Addukt in 10 ml Ether wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde Hexan (15 ml) zugetropft und nach einer weiteren Stunde Rühren der ausgefallene Niederschlag abgesaugt.

Ausbeute: 1.23 g = 4.00 mmol = 80 %

Schmp.: $177-178^{\circ}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BF}_3\text{O}$ (234.07) Ber. C 56.44 H 7.75

Gef. C 56.94 H 7.69

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 4)

17) Diphenylcyclopropenon-Bortrifluorid-Addukt (25a)

(aus der Reaktion von 24 mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei Raumtemp.)

Zu einer Lösung von 2.6 g (10 mmol) Dichlordiphenylcyclopropen (79) in 20 ml Ether/Methylenchlorid 1:1 wurde unter Rühren langsam eine Lösung von 2.5 ml (3.0 g, 18.5 mmol) Fluoroborsäure-Etheraddukt in 5 ml Methylenchlorid zugetropft. Es bildete sich zunächst ein farbloser Niederschlag, der sich aber allmählich wieder auflöste. Beim Zutropfen von 20 ml Hexan/Ether 1:1 fiel wieder ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt und i.Vak. getrocknet wurde.

Ausb.: 1.81 g = 6.60 mmol = 66 %

mp. 162-163°

$\text{H}_{12}\text{BF}_3\text{O}$ (274.06) Ber. C 65.74 H 3.68

Gef. C 65.81 H 3.92

Substanz ist nach den Spektren identisch mit einer gemäß Lit.⁽⁸⁰⁾
23a und Borfluorid-Etheraddukt gewonnenen Probe (Schmp.⁽⁸⁰⁾:
-167°).

1-Chlor-2,3-diphenyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat (6e)

(aus der Reaktion von 24 mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei -20°)

Eine auf -20°C gekühlte Lösung von 2.6 g (10 mmol) 24 in 40 ml
Methylenchlorid/Ether 1:1 wurde eine Lösung von 2.5 ml (18.5 mmol)
Fluoroborsäure-Etheraddukt in 5 ml Methylenchlorid zugetropft, wo-
bei ein farbloser, sehr voluminöser Niederschlag ausfiel. Die Sus-
pension wurde dann noch 10 min bei -40°C gerührt und schließlich
schnell über eine G2-Fritte abfiltriert; der Frittenrückstand wurde
2-mal mit 5 ml (-20° kaltem) Ether und 5 ml Hexan gewaschen, und
Hochvak. getrocknet:

farblose, extrem hygroskopische Kristalle, Zers. oberhalb 160°

Ernte: 2.44 g = 7.8 mmol = 78 %

Spektroskopische Daten s. Tabelle 4)

Wegen der stark hygroskopischen Eigenschaften konnte keine richtige
Analyse erhalten werden.

(aus der Reaktion von 24 mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei 50°C in SOCl_2)

2.6 g (19.4 mmol) 23a wurden in 10 ml Thionylchlorid aufgenommen; die
Lösung wurde über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann auf
50° abgekühlt und mit 20 ml Tetrachlormethan verdünnt; dazu
wurde eine Lösung von 5.0 ml (6.0 g, 37.0 mmol) Fluoroborsäure-Ether-
addukt zugetropft. Es wurde nochmals einige Minuten zum Sieden er-
hitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt; der ausgefallene Nieder-
schlag wurde abgesaugt und mit 3-mal 5 ml Tetrachlormethan gewaschen.

Ernte: 4.30 g = 13.8 mmol = 71 %

1-Chlor-tropylium-tetrafluoroborat (26)

2.6 g (28 mmol) Tropon wurden nach einer 18b) völlig analogen Arbeits-
weise und mit den selben Mengen an Thionylchlorid, Säure und Solven-
ten umgesetzt:

Farblose Kristalle, Zers. oberhalb 130°C

Ausbeute: 3.90 g = 18.4 mmol = 66 %

$C_7H_6ClF_4$ (212.38) Ber. C 39.59 H 2.85

Gef. C 39.97 H 3.03

IR (in CD_3CN bzw. CH_3NO_2): 3040, 3015, ~1470, 749 cm^{-1}

1H -NMR (CH_3NO_2): 9.25 (mc)

20) 1-Diethylamino-2,3-diphenyl-cyclopropenylum-perchlorat (6c)

Zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von 3.40 g (13.0 mmol) 24 in 20 ml Methylenchlorid wurde eine Lösung von 2.5 ml (1.78 g, 24.4 mmol) Diethylamin in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Die Lösung wurde dann bei Raumtemp. 30 min gerührt. Unter Eiskühlung wurden 8 ml 70-proz. Perchlorsäure zugegeben, danach 15 min gerührt und schließlich 50 ml Wasser zugefügt. Die Methylenchloridphase wurde mit 3-mal 10 ml Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach dem Trocknen (über $MgSO_4$) auf ca. 15 ml Volumen einrotiert. Unter Rühren wurde dazu langsam (innerhalb 2 h) 30 ml Ether zugetropft. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet:

Farblose Kristalle, Schmp. 230-232°C

Ausb.: 3.05 g = 8.43 mmol = 69 % (bezogen auf Et_2NH)

$C_{19}H_{20}ClNO_4$ (361.83) Ber. C 63.07 H 5.57 N 3.87

Gef. C 63.28 H 5.54 N 3.56

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 4)

21) 1-Chlor-2,3-diphenyl-cyclopropen-1-carbonsäure-ethylester (27)

Die Lit.-Vorschrift ⁽⁸⁴⁾ mußte etwas abgeändert werden, da nach ihr überhaupt kein 27 erhalten wurde. Aber auch nach der abgeänderten Vorschrift konnte die Literaturausbeute (45 %) nicht erreicht werden

8.73 g (50 mmol) Benzamidiniumchlorid-Monohydrat wurden in einer Mischung aus 100 ml HMPT und 20 ml Wasser gelöst; dann wurden 10 g Lithiumchlorid in gesättigter wäßriger Lösung und 20 ml Hexan zugegeben. Unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Bad und starkem Rühren wurden 100 ml einer käuflichen Natriumhypochlorit-Lösung (15 % akt. Chlor), die zusätzlich noch 10 g Lithiumchlorid enthielt, zugetropft

wurde unter Kühlung noch 15 min gerührt, dann wurde die Hexan-
 phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 3-mal 20 ml Hexan ausge-
 schüttelt. Die vereinigten Hexanphasen wurden kurz (über MgSO_4) ge-
 trocknet, dann mit 5.20 g (30 mmol) Propiolsäureethylester versetzt
 und über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde etwa
 die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert, der Rest wurde von
 geringen Abscheidungen dekantiert. Beim Abkühlen kristallisierte das
 Produkt aus, das abgesaugt wurde. Aus der Mutterlauge konnte nach
 Erhitzen noch 2-mal weitere Substanz gewonnen werden.
 Gesamtausb.: 4.33 g = 14.5 mmol = 29 % (bezogen auf Benzamidin-
 Hydrochlorid bzw. 48 % bezogen auf Propiolsäureester)

2) 1-Ethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-cyclopropenylium-tetrafluoroborat

aus einer auf -10°C gekühlten Lösung von 1.37 g (4.60 mmol) 27 in
 5 ml Ether/Methylenchlorid 1:1 wurde zuerst eine Lösung von 2.5 ml
 5.0 g, 18.5 mmol) Fluoroborsäure-Etheraddukt in 5 ml des selben
 Lösungsgemisches und dann noch 10 ml Ether und 10 ml Hexan zugetropft.
 Nach 15 min Rühren bei -10° wurde abgerührt, mit je 2-mal 5 ml
 Ether und Hexan gewaschen und i.Hochvak. getrocknet:

farbloses, sehr hygroskopisches Pulver; Schmp.: $152-155^\circ$ (Zers.)

Ernte: 1.57 g = 4.48 mmol = 97 %

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{O}_2$ (350.12) Ber. C 61.75 H 4.32

Gef. C 60.98 H 4.62

27 muß bei -20°C aufbewahrt werden; bei Raumtemp. tritt langsam
 Zersetzung ein.)

3) Umsetzung von 6a mit 7a bei Raumtemperatur

Nach der Methode B (s. 5.90) wurde 7a aus 1.77 g (5 mmol) 13a in 15 ml
 THF hergestellt und mit 3.54 g (10 mmol) 6a(BF_4^-) in 10 ml THF bei
 Raumtemp. umgesetzt. 6a löste sich dabei auf, die Farbe schlug von
 gelbbraun nach braun um. Das Solvens wurde i.Vak. entfernt und der
 Rückstand für die SC in Toluol aufgenommen.

Fraktion (Toluol): Hexaphenyl-1,1'-bicyclopropenyl (31a)

Nach Entfernen des Toluols verblieben 1.92 g (72 %) gelblicher Kri-
 stallen. Farblose Kristalle aus Benzol-Hexan, Schmp. $222-225^\circ$ (Er-
 weichung unter teilweiser Zersetzung), Lit. ⁽¹⁶⁰⁾ $225-226^\circ$.

Die Substanz ist laut IR-Spektrum ($\text{(KBr)} \ 1820 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$)) und MS ($m/e = 534$ (M^+)) identisch mit der in Lit.⁽¹⁶⁰⁾ beschriebenen.

2. Fraktion (Benzol): 13a

Dunkle, braunviolette Kristalle; Schmp. 192° (Lit.⁽²⁵⁾ 192°)

Ausb.: $1.49 \text{ g} = 4.20 \text{ mmol} = 84 \%$

(Produkt ist nach den Spektren mit dem Ausgangskomplex identisch.)

24) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(1,2,3-triphenyl-cyclopropenyl)-
eisen (8a)

a) Gemäß B wurde 7a aus 7.50 g (21.2 mmol) 13a in 75 ml THF hergestellt und bei -70°C mit 14.0 g (39.5 mmol) 6a(BF_4^-) in 50 ml THF umgesetzt. Nach Erwärmen der Lösung auf 0°C wurde das Solvens i. Hochvak. entfernt, der Rückstand in 40 ml Toluol aufgenommen und die Lösung schnell durch eine G3-Fritte filtriert. Die beim langsamen Einengen des Filtrats i. Hochvak. bei -10 bis 0°C abgeschiedenen Kristalle wurden durch eine Fritte abgesaugt, mit Toluol/Ether, dann mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Aus der Mutterlauge konnte weiteres Produkt erhalten werden. (Aus den vereinigten Mutterlaugen erhielt man nach SC wie bei 23) etwas 13a und 31a.)

Goldgelbe Kristalle, die beim Erhitzen dunkel werden, ohne zu erweichen; Gesamtausb.: $12.10 \text{ g} = 27.3 \text{ mmol} = 69 \%$

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{FeO}_2$ (444.32) Ber. C 75.69 H 4.54

Gef. C 75.94 H 4.60

Das so gewonnene Produkt enthielt manchmal noch Spuren von 14, die aber bei den meisten Reaktionen nicht störten. Zur Gewinnung von Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse wurde 8a in Toluol gelöst, die Lösung i. Hochvak. soweit eingeeengt, bis gerade ein Niederschlag auszufallen begann. Dieser wurde abfiltriert und verworfen. Zu 3 Teilen des Filtrats wurde 1 Teil Hexan gegeben und das Gemisch 2 Tage bei -20°C gehalten. Die gebildeten Kristalle wurden abgesaugt, wie oben gewaschen und getrocknet.

b) Gemäß B wurde 7a aus 1.85 g (5.2 mmol) 13a in 20 ml THF hergestellt und mit 3.50 g (10.1 mmol) 6a(Br^-) in 10 ml THF umgesetzt. Aufarbeitung und Isolierung von 8a erfolgte wie bei a).

Ausb.: 2.74 g = 6.17 mmol = 61 %

Die vereinigten Mutterlaugen wurden einer SC (Laufmittel Toluol) unterworfen, das Eluat eingedampft, der Rückstand mit 25 ml Ether extrahiert, der Extrakt auf 5 ml eingeeengt und auf -20° gekühlt: farblose Kristalle von Triphenylcyclopropen (3a):

Ausb.: 0.11 g = 0.41 mmol = 4 %

Schmp.: 112° (Lit.⁽¹⁰⁾ 112-113 $^{\circ}$)

Die Substanz ist nach den Spektren (IR(KBr): 1822 cm^{-1} (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.23 (s, 1H), 7.1-7.9 (m, 15H); MS: m/e = 268 (M^+)) mit der in Lit.⁽¹⁰⁾ beschriebenen identisch.

Der Rückstand der Extraktion bestand größtenteils aus 31a)

5) Reaktion von 8a mit Brom

U einer Lösung von 0.45 g (1 mmol) 8a in 18 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden bei -40° 0.32 g (22mmol) Brom in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff zutropft. Bei Raumtemp. wurde 15 min lang gerührt, dann der hellorange-farbene Niederschlag abgesaugt:

Triphenylcyclopropenylium-tribromid:

Ausb.: 0.38 g = 0.75 mmol = 75 %

Schmp.: 238-240 $^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}_3$ (507.08) Ber. C 49.74 H 2.98

Gef. C 49.70 H 2.90

IR- und NMR-Spektrum von 6a(Br_3^-) sind mit denen von 6a(Br^-) praktisch identisch.)

Im Filtrat kann Fp-Bromid (14b)⁽¹⁶¹⁾ IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden (Ausbeute <2%).

6) Reaktion von 8a mit Iod

U einer Lösung von 1 mmol 8a in 5 ml Methylenchlorid wurde bei -70° die Lösung von 0.51 g (2 mmol) Iod in 15 ml Methylenchlorid/Hexan (2:1) zutropft. Das Gemisch wurde bei Raumtemp. 8 h gerührt und dann der tiefviolette Niederschlag abgesaugt:

Triphenylcyclopropenylium-polyiodide:

Das zunächst erhaltene tiefviolette Produkt (Ausb.: 0.52 g = 58%;

Schmp.: 138-140 $^{\circ}$ (Zers.)) hat folgende Zusammensetzung:

$C_{21}H_{15}I_{5.8}$ (1003.37) Ber. C 25.14 H 1.51
Gef. C 24.99 H 1.48

Beim Umkristallisieren ($CH_3CN/CH_2Cl_2/Et_2O$) verlor das Salz Iod; es war dann violettbraun (Schmp. $110-112^{\circ}$ (Zers.) und hatte dann die folgende Zusammensetzung:

$C_{21}H_{15}I_{4.3}$ (813.02) Ber. C 31.02 H 1.86
Gef. C 30.61 H 1.96

Das Filtrat des Reaktionsansatzes wurde i.Vak. eingedampft und über SC aufgearbeitet:

1.Fraktion (Toluol): verworfen

2.Fraktion (Benzol): Dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen-iodid (14c)

Ausb.: 0.155 g = 51 %

Schmp.: $117-120^{\circ}$ (aus $CHCl_3$ /Hexan) (Lit.⁽¹⁶²⁾ $119-120^{\circ}$)

(Nach IR und 1H -NMR war die Substanz mit der in Lit.⁽¹⁶²⁾ beschriebenen identisch.)

27) Reaktion von 8a mit Quecksilber(II)chlorid

1.15 g (2.6 mmol) 8a wurden mit 0.70 g (2.6 mmol) Quecksilberchlorid in 15 ml Benzol 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden unlösliche Anteile ($HgCl_2$, metallisches Quecksilber) abgesaugt und das Filtrat i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen und die Flüssigkeit filtriert.

a) Der Frittenrückstand wurde mit Acetonitril digeriert. Nach Filtration wurde der neue Frittenrückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert: Bicyclopropenyl 31a (Ausb.: 0.64 g = 1.19 mmol = 92 %)

Das hier erhaltene Filtrat wurde i.Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: Hellgelbe Kristalle von

Dicarbonyl-chloromercuri-cyclopentadienyl-eisen (40) (Fp- $HgCl$)

Ausb.: 0.47 g = 0.90 mmol = 35 %

Die Substanz war nach den Spektren (IR(KBr): $2020, 1975\text{ cm}^{-1}$; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.02$ (s)) mit der in Lit.⁽¹⁰⁷⁾ beschriebenen identisch.

b) Das Filtrat der Extraktion mit Ether wurde i.Vak. eingedampft und der Rückstand durch SC weiter aufgearbeitet:

1.Fraktion (Toluol) und 2.Fraktion ($CHCl_3/iPr_2O$ 1:1) : verworfen

3.Fraktion (CH_2Cl_2/Et_2O 1:1): Nach Eindampfen i.Vak. wurde der Rück-

und aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert:

rote Kristalle von Fp-Chlorid (14a) (Ausb.: 0.14 g = 0.65 mmol = 25 %)

Die Substanz war gemäß ihren Spektren mit 14a, das auf anderem Wege dargestellt worden war, identisch.)

3) Reaktion von 8a mit Schwefeldioxid

Eine auf -70° gekühlte Lösung von 0.76 g (1.7 mmol) 8a in 15 ml Methylenchlorid wurde solange Schwefeldioxid eingeleitet, bis das Volumen um ca. 5 ml zugenommen hatte. Man entfernte dann das Kühlbad, ließ aber einen Trockenëisrückflußkühler auf dem Reaktionskolben. Nach 12 h wurde auch dieser entfernt, die Lösung dann durch eine Filtration von geringen Mengen eines gelblichen Niederschlags befreit und i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit 15 ml Ether extrahiert, die Lösung dann i.Vak. auf ca. 5 ml eingeeengt und mit 10 ml Natriumacetat versetzt. Nach 4 Tagen bei -20° waren rote Kristalle ausgefallen:

Schwefeldioxid-bis-(dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen) (41)

Ausb.: 0.10 g = 0.24 mmol = 14 %

Schmp.: $140-145^{\circ}$ (Lit.⁽¹⁰⁸⁾ 142°)

Die Substanz ist nach dem IR-Spektrum ((KBr): $2015, 1965 \text{ cm}^{-1}$)

identisch mit der in Lit.⁽¹⁰⁸⁾ beschriebenen.)

Bei der Extraktion blieb ein goldbraunes Öl zurück, das im Hochvak. nach kurzer Zeit erstarrte (Spektrale Daten s.S.36). Reinigungsversuche durch Umkristallisieren oder SC führten zur Zers. Nach Auflösen in 10 ml Methylenchlorid/Ether 1:1 und Zugabe von 0.25 ml (0.30 mmol, 1.85 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ fiel ein farbloser Niederschlag von 6a(BF₄⁻) aus (Ausb.: 0.26 g = 0.735 mmol = 43 %).

9) Reaktion von 8a mit Fluoroborsäure-Etheraddukt

Eine Lösung von 0.30 ml (0.36 g, 2.22 mmol) der Säure in 5 ml Methylenchlorid wurde zu einer auf -40° gekühlten Lösung von 2 mmol 8a in 10 ml Methylenchlorid/Ether 1:1 getropft. Nach Erwärmen des Gemisches auf Raumtemp. wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt: triphenylcyclopropenylium-fluoroborat (Ausb.: 0.57 g = 80 %)

Das Filtrat wurde i.Vak. eingedampft, der Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt. Das zurückgebliebene rote, sehr hygroskopische Öl (IR: 2035, 2000 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 5.24$ (s)) wurde in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit 1 ml Acetonitril versetzt und 1h bei Raumtemp. gerührt. Durch Zugabe von 10 ml Ether wurde ein gelber Niederschlag ausgefällt:

Acetonitril-dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen-tetrafluoroborat (45)

Ausbeute: 0.17 g = 0.56 mmol = 28 %

Zers. oberhalb 100-120°C

Die Substanz ist nach IR ((KBr): 2075, 2030 cm^{-1}) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($(\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN } 2:1)$: 2.33 (s, 3H), 5.40 (s, 5H) identisch mit der in der Literatur (138) beschriebenen.

Der Chloroformextrakt wurde i.Vak. eingedampft und der SC unterworfen:

1.Fraktion (Toluol): 31a (0.06 g = 11 %)

2.Fraktion (Benzol): 13a (0.15 g = 42 %)

b) Ansatz wie bei a); die Säure wurde bei Raumtemp. zugetropft und die Mischung anschließend i.Vak. eingedampft. Der zunächst ausgefallene Niederschlag ging in ein rotes Öl über, das 16 h stehengelassen und dann durch SC aufgearbeitet wurde:

1.Fraktion (Toluol): 31a (0.44 g = 82 %)

2.Fraktion (Benzol): 13a (0.26 g = 73 %)

30) Reaktion von 8a mit Trifluoressigsäure

Zu 0.50 g (1.1 mmol) 8a, gelöst in 10 ml Methylenchlorid/Ether 1:1, wurden 0.2 ml (0.31 g, 2.7 mmol) Trifluoressigsäure in 2 ml Methylenchlorid bei -70° getropft. Oberhalb von 0°C bildete sich ein farbloser Niederschlag von 6a(CF_3CO_2^-):

Triphenylcyclopropenylum-trifluoracetat:

Ausbeute: 0.27 g = 0.71 mmol = 63 %

Schmp.: 245° (aus Acetonitril/Ether)

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_2$ (380.38) Ber. C 72.63 H 3.97

Gef. C 72.06 H 4.32

1) Reaktionen von 8a mit Halogenwasserstoffsäuren

) Reaktion mit Chlorwasserstoff:

n eine auf -70° gekühlte Lösung von 0.44 g (1 mmol) 8a in 15 ml Toluol wurde 30 min lang Chlorwasserstoff in starkem Strom eingeleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die nun rote Lösung i.Vak. eingedampft. Umkristallisieren des Rückstands aus Ethanol ergibt:

2-Diphenyl-inden (46)

farblose Kristalle, Schmp.: $175-176^{\circ}$ (Lit.⁽¹⁶³⁾ $177-178^{\circ}$)

ausb.: 0.19 g = 0.71 mmol = 71 %

Spektroskopische Daten s. Tabelle 6)

) Reaktion mit Bromwasserstoff (Unterschuß):

n eine Lösung von 0.44 g (1 mmol) 8a und 0.26 g (3 mmol) Lithium-tromid in 5 ml THF wurde bei -70° 0.1 ml (0.12 g, 0.75 mmol) Fluoropersäure-Etheraddukt in 2 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Eindampfen i.Vak. erfolgte SC:

Fraktion (Toluol): Nach IR und NMR hauptsächlich 46 neben wenig 8a; kein Triphenylcyclopropan 3a nachweisbar.

Fraktion (CH_2Cl_2): verworfen

Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): 14b

) Reaktion mit Iodwasserstoff (Überschuß):

u einer Lösung von 1 mmol 8a und 1.03 g (2.8 mmol) Tetrabutylammoniumiodid in 8 ml Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. 0.2 ml (0.24 g, 1.5 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in 2 ml Methylenchlorid getropft. Nach 1 h wurde i.Vak. eingedampft und der Rückstand der SC unterworfen:

Fraktion (Toluol): 46 (0.25 g = 93 %)

Fraktion (Toluol): 14c (0.29 g = 95 %)

) Reaktion mit Iodwasserstoff (Unterschuß):

n eine Lösung von 0.95 g (2.15 mmol) 8a in 5 ml Methylenchlorid wird 0.75 g (5 mmol) Natriumiodid eingetragen, dann unter Kühlung auf -70° 0.15 ml 70-proz. Perchlorsäure (entspricht 1.75 mmol HClO_4) nach Erwärmen auf 0°C wurde eine Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat zugegeben, 1 h gerührt und dann i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert; im Extrakt sind mit IR und

$^1\text{H-NMR}$ hauptsächlich 46 und 14c neben wenig Ausgangskomplex 8a, aber kein Cyclopropen 3a nachweisbar.

32) Umsetzung von 6a(Br⁻) mit Fp-Hydrid (43)

Zu einer Lösung von 7a (aus 0.71 g (2 mmol) 13a nach der Methode B) in 15 ml THF und 10 ml Ether wurde bei -70° 0.25 ml (0.39 g, 3.4 mmol) Trifluoressigsäure in 5 ml Ether getropft. Man läßt die Mischung kurz auf 0°C erwärmen und dann zu einer auf -70° gekühlten Suspension von 1.40 g (4 mmol) 6a(Br⁻) in 10 ml THF/Ether 1:1 fließen. Das Gemisch wurde auf Raumtemp. gebracht, i.Vak.eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat enthielt nach $^1\text{H-NMR}$ 3a und 8a im Verhältnis 1:1 sowie 14b. SC ergab:

1.Fraktion (Toluol): Nach $^1\text{H-NMR}$ 3a und 8a im Verhältnis 3:1 (Zers. von 8a auf der Säule) sowie etwas 31a.

2.Fraktion (CH_2Cl_2): verworfen

3.Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): 14b.

Die 1.Fraktion wurde i.Hochvak. eingedampft, der Rückstand in 10 ml Ether aufgenommen und in die Lösung 30 min lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i.Vak. wurde vom Rückstand ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) angefertigt: Die Signale von 3a und 8a waren verschwunden, dafür die von 46 (und von wenig 14a) zu sehen.

33) Reaktionsversuche von 8a mit Alkylierungsmitteln

a) mit Fluorsulfonsäuremethylester:

Zu 0.68 g (1.5 mmol) 8a in 10 ml Methylenchlorid wurden 0.15 ml (0.21 g, 1.85 mmol) Fluorsulfonsäuremethylester in 10 ml Methylenchlorid gegeben. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. wurde die geringe Menge des ausgefallenen, fast farblosen Niederschlags abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und i.Hochvak. getrocknet:

6a(FSO₃⁻): IR-Spektrum (KBr) wie 6a(Br⁻), mit zusätzlichen Banden des Fluorosulfat-Anions.

Nach Eindampfen der Mutterlauge i.Vak. und SC wie bei 23) wurden 13a und 31a isoliert.

b) mit Triethyloxoniumfluoroborat:

0.45 g (3.3 mmol) 8a und 0.63 g (3.3 mmol) Triethyloxoniumfluoroborat wurden in 15 ml Methylenchlorid von -20° gelöst und 2 Wochen bei dieser Temperatur gehalten. Danach konnte man 0.52 g (1.47 mmol, 45 %) 6a(BF_4^-) in Form größerer Kristalle abtrennen. In der Mutterlauge ließen sich spektroskopisch nachweisen: weiteres 6a, ferner 13a und geringe Mengen von 8a und 31a, aber keine Spezies mit Ethylgruppe.

34) 3-Benzoyl-1,2-diphenylinden (53a)

0.38 g (2.7 mmol) Benzoylchlorid in 10 ml Methylenchlorid wurden zu 0.63 g (4.7 mmol) Aluminiumchlorid in 5 ml Methylenchlorid bei 0°C getropft, die Mischung auf -70°C gekühlt, dann 1.16 g (2.6 mmol) 8a in 10 ml Methylenchlorid zugegeben und das Ganze bei Raumtemp. 24 h gerührt. Unter Kühlung wurde danach 25 ml 1 N HCl zugegeben, die wäßrige Phase mit 3-mal 10 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und dann i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde durch SC aufgearbeitet:

1. Fraktion (Benzol): verworfen

2. Fraktion (CHCl_3): Orangefarbener Feststoff, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan-Benzol-Ligroin farblose Kristalle:

53a: Ausb.: 0.24 g = 0.65 mmol = 25 %

Schmp.: 168°

^{12}C ^1H ^{16}O (372.47) Ber. C 90.29 H 5.41

Gef. C 89.97 H 5.54

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 6)

3. Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): verworfen

4. Fraktion ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1:1): 14a (0.26 g = 1.22 mmol = 47 %)

35) 3-Acetyl-1,2-diphenylinden (53b)

Mit 0.22 g (2.7 mmol) Acetylchlorid analog Versuch 34); Aufarbeitung: Zum Reaktionsgemisch wurden 1.85 g (5 mmol) Tetrabutylammoniumiodid gegeben; nachdem noch weitere 24 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde i.Vak. zur Trockne eingedampft und mit SC aufgearbeitet:

1. Fraktion (Toluol): Neben nicht identifizierbaren Substanzen war eine geringe Menge an 4-Methyl-1,2,3-triphenyl-furan (54a) nachweis-

bar (Spektroskopische Daten s. Tabelle 15).

2.Fraktion (Benzol): 14c

3.Fraktion (CH_2Cl_2) und 4.Fraktion (CHCl_3) verworfen

5.Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1) und 6.Fraktion ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1:1):

Beide Fraktionen enthielten 53b (spektroskopische Daten s. Tab. 6).

Es gelang nicht, 53b durch mehrmaliges Umkristallisieren frei von Verunreinigungen zu erhalten.

36) Photolyse von 8a

Eine Lösung von 1.05 g (2.35 mmol) 8a in 500 ml Ether wurde 16 h bei -40°C unter Argon belichtet (Gränzelreaktor 400 mit Hg-Niederdrucklampe, 254 nm). Die danach sehr dunkle Lösung wurde i.Vak. eingedampft. Im graubraunen Rückstand sind mittels IR und $^1\text{H-NMR}$

2,3,4-Triphenylcyclobutenon (58a) und Carbonyl-cyclopentadienyl-~~7~~³-(1-oxo-2,3,4-triphenyl-cyclobutenyl)-eisen (29e) nachweisbar; eine Auftrennung durch Umkristallisieren gelang nicht (spektroskopische Daten von 29e und 58a s. Tabellen 7 bzw. 14). SC ergab:

1. (Toluol), 2. (Benzol) und 3.Fraktion (CHCl_3) enthielten nicht identifizierbare Substanzen.

4.Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): Enthält 58a. Auch durch mehrmaliges Umkristallisieren konnten keine analysenreine Kristalle von 58a gewonnen werden: Schmp. $103-108^\circ$ (Lit. ⁽¹⁶⁴⁾ 112°)

37) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(2,3-diphenyl-cyclopropenyl)-eisen 8b

7a wurde nach Methode B aus 1.7 g (4.8 mmol) 13a in 10 ml THF hergestellt und mit 2.6 g (8.95 mmol) 6b ($\text{C}_{10}\text{H}_4^-$) in 10 ml THF umgesetzt. Nachdem sich das Gemisch auf -10°C erwärmt hatte, wurde das Solvens i.Hochvak. entfernt, der Rückstand in 15 ml Ether/Hexan 2:1 aufgenommen und die auf -10° gekühlte Lösung schnell durch eine G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde bei -10° i.Hochvak. eingedampft, der Rückstand in 10 ml Ether aufgenommen und die Lösung bei -40 bis -70° mehrere Stunden lang gerührt. Die ausgefallenen gelben Kristalle wurden unter Beibehaltung der Kühlung mittels einer Tauchfritte von der überstehenden Lösung befreit, mit jeweils 5 ml Ether, Ether/Hexan 1:1 und Hexan (alle auf -70° vorgekühlt) gewaschen und dann i.Hochvak. getrocknet.

ausb.: 1.51 g = 4.10 mmol = 46 %

Schmp.: 66-67° bei schellem Erhitzen, begleitet von Zers.

Von 8b konnte keine Analyse erhalten werden, deren C-Wert näher als % an den berechneten herankam.)

b) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(2,3-diphenyl-cyclopropenyliden)-eisen-tetrafluoroborat (62a-BF₄⁻)

a) aus der Reaktion von 8b mit Tritylfluoroborat:

Eine Lösung von 0.33 g (1 mmol) Tritylfluoroborat in 5 ml Acetonitril wurde zu einer auf -40° gekühlten Lösung von 0.37 g (1 mmol) 8b in 5 ml Acetonitril zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde von dem ausgefallenen Niederschlag (hauptsächlich Triphenylmethan) abfiltriert, das Filtrat i.Vak. eingedampft, der Rückstand in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen und zu dieser Lösung langsam 10 ml Ether zugetropft. Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und nochmals auf diese Weise umkristallisiert:

gelbe Kristalle, Schmp.: 184-185° (Zers.)

Ausbeute: 0.41 g = 0.90 mmol = 90 %

$C_{22}H_{15}BF_4FeO_2$ (454.01) Ber. C 58.20 H 3.33
Gef. C 58.12 H 3.66

b) aus der Reaktion von 8b mit Fluoroborsäure:

Eine Lösung von 0.30 ml (0.36 g, 2.2 mmol) Fluoroborsäure-Etheraddukt in 5 ml Methylenchlorid wurde zu einer Lösung von 0.80 g (2.15 mmol) 8b in 10 ml Methylenchlorid/Ether 1:1 bei -70° getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurden 15 ml Ether zugetropft; der ausgefallene Niederschlag wurde wie bei a) umkristallisiert.

Ausbeute: 0.66 g = 1.45 mmol = 68 %

c) aus der Reaktion von 8b mit Trimethoxy-carbenium-fluoroborat

Eine Lösung von 0.63 g (1.7 mmol) 8b und 0.35 g (1.8 mmol) Trimethoxy-carbenium-tetrafluoroborat ⁽¹⁶⁵⁾ wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden langsam 20 ml Ether zugetropft; der ausgefallene Niederschlag wurde wie bei a) umkristallisiert.

Ausbeute: 0.29 g = 0.64 mmol = 38 %

Das Filtrat der Reaktionslösung wurde unter Eiskühlung i.Vak. (14 Torr) eingedampft. Im Rückstand waren mittels IR und $^1\text{H-NMR}$ nachweisbar: 13a und Kohlensäuredimethylester (IR(Öl/NaCl): 1750, 1460, 1290 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): $\delta = 3.80$ (s)).

d) aus der Reaktion von 7a mit 6e:

7a wurde gemäß B aus 0.90 g (2.55 mmol) 13a in 10 ml THF hergestellt und mit 1.50 g (4.8 mmol) 6e (in 5 ml Ether, -70°) umgesetzt. Nach Erwärmen auf RT wurde die Lösung i.Vak. eingedampft, der Rückstand in 10 ml Methylenchlorid aufgenommen; die Lösung wurde mit 1.0 ml (1.2 g, 7.4 mmol) Fluoroborsäure-Etheraddukt versetzt, 15 min gerührt und dann filtriert; zum Filtrat wurden 20 ml Ether zugetropft, wobei 62a(BF_4^-) als bräunlicher Niederschlag ausfiel, der nicht mehr weiter gereinigt wurde.

Ausb.: 0.17 g = 0.37 mmol = 8 %

e) aus der Reaktion von 6e mit Trimethylsilyl-Fp (79):

Eine Lösung von 2.50 g (10 mmol) 79 und 3.0 g (9.6 mmol) 6e in 50 ml Chloroform wurde 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden die flüchtigen Komponenten i.Hochvak. entfernt; der Rückstand wurde wie bei a) zweimal umkristallisiert.

Ausb.: 1.75 g = 3.85 mmol = 40 % (bezogen auf 6e)

f) aus der Reaktion von 6d mit 7a:

Eine Lösung von 7a (aus 0.89 g = 2.5 mmol 13a) in 15 ml THF wurde

aa) nach der Methode A(na)

bb) nach der Methode B

hergestellt; die Lösung wurde zu einer auf -70° gekühlten Suspension von 1.50 g (4.7 mmol) 6d in 10 ml THF zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde i.Vak. eingedampft, der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und i.Vak. eingedampft. Das dabei erhaltene Produkt bestand nach IR und $^1\text{H-NMR}$ größtenteils aus 61b (s.S.76) (und aus Naphthalin bei bb)).

Das Produkt wurde in 10 ml Methylenchlorid gelöst; zur Lösung gab man 1.0 ml (1.2 g, 7.4 mmol) Fluoroborsäure-Etheraddukt und tropfte dann langsam 20 ml Ether zu. Der ausgefallene Niederschlag wurde

ie bei a) umkristallisiert.

usb.: aa) 1.20 g = 2.65 mmol = 53 %

bb) 1.32 g = 2.9 mmol = 58 %

9) Reaktion des 2,3-Diphenylcyclopropenyl-methyl-ethers (32b)
mit Tritylfluoroborat

u einer Lösung von 0.44 g (2 mmol) 32b ⁽¹¹²⁾ in 10 ml Methylen-
chlorid wurde eine Lösung von 0.66 g (2 mmol) Tritylfluoroborat
n 5 ml Methylenchlorid bei -20°C zugetropft. Nach 30 min Rühren
ei Raumtemp. wurden langsam 25 ml Ether zugegeben. Der ausge-
allene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und i.
ochvak. getrocknet:

Diphenylcyclopropenylium-tetrafluoroborat (6b-BF₄⁻)

usb.: 0.48 g = 1.72 mmol = 86 %

R- und ¹H-NMR-Spektrum sind, abgesehen von anionbedingten Banden,
it denen von 6b-ClO₄⁻ identisch (kein 6d-BF₄⁻ nachweisbar).

ie Mutterlauge wurde i.Vak. eingedampft. Der Rückstand besteht
ach ¹H-NMR((CDCl₃): δ = 3.08 (s, 3H), 7.27 (mc, 15H) größtenteils
us Methyl-triphenylmethyl-ether.

10) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(2,3-diphenyl-cyclopropenyliden)-
eisen-perchlorat (62a-ClO₄⁻)

(aus der Reaktion von 8b mit HCl und anschließend mit HClO₄)
n eine Lösung von 0.55 g (1.5 mmol) 8b in 20 ml Methylenchlorid/
Ether 1:1 wurde bei -70° solange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis
as Volumen um ca. 5 ml zugenommen hatte. Die Lösung wurde langsam
uf Raumtemp. erwärmt und insgesamt 15 h gerührt. Danach hatte sich
ein hellgelber, kristalliner Niederschlag abgeschieden, der abge-
saugt wurde. Durch Eindampfen der Mutterlauge i.Hochvak. wurden
ochmals gelbe Kristalle erhalten (die sich aber allmählich dunkel
färbten). Bei beiden Fraktionen handelte es sich um das Chlorid von
62a, das aber nicht genauer charakterisierbar war, da es sich als
it Eisenchlorid verunreinigt und als hygroskopisch erwies.

Deshalb wurden beide Fraktionen in 10 ml Methylenchlorid aufgenommen; unter starkem Rühren und Eiskühlung wurde erst 70-proz. Perchlorsäure (1 ml), nach 15 min Wasser (10 ml) zugegeben. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige 3-mal mit 5 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden kurz über MgSO_4 getrocknet, dann i.Vak. auf ca. 10 ml eingengt und langsam mit 20 ml Ether versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde nochmals aus Methylenchlorid/Ether umgefällt:

Fahlgelbe Kristalle, Zers. 183° (Detonation)

Ausb.: 0.41 g = 0.88 mmol = 59 %

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClFeO}_6$ (466.66) Ber. C 56.62 H 3.24

Gef. C 56.49 H 3.35

41) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(2,3-diphenyl-cyclopropenyliden)-eisen-bromid (62a-Br⁻)

(aus der Reaktion von 8b mit Br_2)

0.74 g (2 mmol) 8b und 0.16 g (1 mmol) Brom wurden miteinander zur Reaktion gebracht (Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 38b)).

Fahlgelbe Kristalle, Schmp. $175-179^\circ$ (Zers.)

Ausb.: 0.56 g = 1.26 mmol = 63 %

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrFeO}_2$ (447.12) Ber. C 59.10 H 3.38

Gef. C 58.76 H 3.48

Die Mutterlauge wurde i.Vak. eingedampft. Der Rückstand enthielt nach IR und $^1\text{H-NMR}$ 14b. Er wurde in 5 ml Ether aufgelöst; zur Lösung wurde 1 ml Acetanhydrid und wenige Tropfen konz. Perchlorsäure gegeben. Nach 1 Woche im Kühlschrank war eine geringe Menge farbloser Kristalle ausgefallen, die sich gemäß IR als 6b (ClO_4^-) erwiesen.

42) Reaktion von 8b mit Iod

Die Lösungen von 0.74 g (2 mmol) 8b und 0.51 g (2 mmol) Iod in je 5 ml Methylenchlorid wurden bei -70° vermischt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Gemisch i.Vak. eingedampft: IR- und NMR-spektroskopische Charakterisierung des Rohprodukts s.S. 52. Dieses wurde

in 10 ml Methylenchlorid aufgelöst; beim Zutropfen von 20 ml Ether schied sich ein dunkles, sehr zähes Öl ab, das abgetrennt und i.Hochvak. getrocknet wurde: Nach IR- und ^1H -NMR-Spektrum enthält es die Kationen 6b und 62a.

Das Filtrat wurde i.Vak. eingedampft, der Rückstand einer SC(Benzol) unterworfen, wobei 14c isoliert wurde.

43) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(2,3-diphenyl-cyclopropenyliden)-eisen-hexachloroantimonat (62a-SbCl₆⁻)

a) aus der Reaktion von 8b mit Diethoxycarbenium-hexachloroantimonat
0.61 g (1.40 mmol) Diethoxycarbenium-hexachloroantimonat (165) wurden in 5 ml Methylenchlorid (-70°) suspendiert; dazu wurde eine Lösung von 0.53 g (1.44 mmol) 8b in 5 ml Methylenchlorid zugetropft. Dabei löste sich das Salz auf und die Lösung wurde dunkel. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurden langsam 20 ml Ether zugetropft; der abgeschiedene Niederschlag wurde nochmals aus Methylenchlorid/Ether umgefällt:

Fahlgelbe Kristalle, Schmp. 188° (Zers.)

Ausb.: 0.42 g = 0.60 mmol = 43 %

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Cl}_6\text{FeO}_2\text{Sb}$ (701.68) Ber. C 37.66 H 2.15

Gef. C 37.27 H 2.26

b) aus der Reaktion von 8b mit Benzoylchlorid/Antimonpentachlorid

0.22 ml (0.51 g, 1.7 mmol) Antimonpentachlorid in 5 ml Methylenchlorid wurden bei 0°C zu 0.30 ml (0.365 g, 2.6 mmol) Benzoylchlorid in 5 ml Methylenchlorid getropft. Dazu wurde dann unter Kühlung auf -70° eine Lösung von 0.65 g (1.75 mmol) 8b in ebenfalls 5 ml Methylenchlorid gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde mit der zunächst tiefroten, später orangefarbenen Lösung wie bei a) verfahren:

Ausb.: 0.49 g = 0.7 mmol = 40 %

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 11)

44) (2,3-Di-t-butyl-1-methyl-cyclopropenyl)-dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen (8c)

Gemäß B wurde 7a aus 0.55 g (1.55 mmol) 13a in 10 ml THF hergestellt und mit 0.76 g (2.87 mmol) 6g(ClO₄⁻) in 10 ml THF umgesetzt. Nach Erwärmen auf -10°C wurde das Solvens i.Hochvak. entfernt. Der Rückstand wurde in 15 ml Hexan aufgenommen, die Lösung auf -10°C gekühlt und schnell durch eine G3-Fritte abfiltriert (Kühlung der Vorlage auf -70°C). Das Filtrat wurde bei -10°C i.Hochvak. eingedampft, wobei gelbe Kristalle zurückblieben. Eine weitergehende Reinigung ist auf Grund der Zersetzlichkeit von 8c nicht sinnvoll.

Ausb.: 0.85 g = 2.50 mmol = 87 %

45) Reaktion von 8c mit Iod

1.50 g (5.90 mmol) Iod in 10 ml Methylenchlorid wurden bei -70°C zu 0.85 g (2.50 mmol) 8c in 5 ml Methylenchlorid gegeben. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt, und insgesamt 12 h gerührt. Danach wurden langsam 20 ml Ether zugetropft. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Ether/Chloroform 2:1 gewaschen:

1,2-Di-t-butyl-3-methyl-cyclopropenylium-pentaiodid (6g-I₅⁻)

Tiefdunkelgrüne Kristalle, die beim Erhitzen oberhalb 75°C schwarz werden und bei 87-89°C erweichen;

Ausbeute: 1.34 g = 1.68 mmol = 67 %

C₁₂H₂₁I₅ (799.82) Ber. C 18.02 H 2.65

Gef. C 18.20 H 2.60

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 1.55 (s, 18H), 3.03 (s, 3H)

Die Mutterlauge wurde für die 5C i.Vak. eingedampft:

1.Fraktion (Toluol): verworfen

2.Fraktion (Benzol): 14c (Ausb.: 0.455 g = 1.50 mmol = 60 %)

46) Reaktion von 8c mit Chlorwasserstoff

0.50 g (1.9 mmol) 8c und 0.60 g (2.64 mmol) Benzyl-triethyl-ammoniumchlorid wurden in 5 ml Methylenchlorid aufgelöst. Zur auf -70°C gekühlten Lösung wurden 0.25 ml (0.30 g, 1.85 mmol) Fluoroborsäure-etherat in 2 ml Methylenchlorid zugetropft. Die Lösung wurde auf

Raumtemp. erwärmt und i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 ml Hexan aufgenommen und diese Lösung bzw. Suspension halbiert. Mit der einen Hälfte wurde eine SC durchgeführt:

1. Fraktion (Hexan): verworfen

2. Fraktion (Toluol): Beim Eindampfen des Eluates i.Vak. blieb ein gelbes Öl zurück, das durch IR (2015, 1960 cm^{-1}) und $^1\text{H-NMR}$ ((CDCl_3) : $\delta = 4.75$ (s)) als Fp-Hydrat (43)⁽⁹¹⁾ identifiziert wurde (Ausbeute 0.08 g). Bei Raumtemp. wurde es allmählich dunkel, um schließlich in tiefbraunviolette Kristalle von 13a überzugehen.

3. Fraktion (Benzol): 13a (Menge: 0.05 g)

Die 2. Hälfte der Hexanlösung wurde i.Vak. eingedampft, der Rückstand in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 0.25 ml (0.30 g, 1.85 mmol) Fluoroborsäure-Etheraddukt versetzt. Bei der Zugabe von 10 ml Ether schied sich ein Öl ab, das nach IR und $^1\text{H-NMR}$ als Gemisch der Fluoroborate des Benzyl-triethyl-ammonium-kations und von 6g ($^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 1.55$ (s)) erwies.

47) Reaktion von 8c mit Tritylfluoroborat

a) Zu einer Lösung von 1.37 g (4.25 mmol) 8c in 10 ml Methylenchlorid wurde bei -70° eine Lösung von 1.40 g (4.25 mmol) Tritylfluoroborat in 10 ml Methylenchlorid getropft. Die nun sehr dunkle Lösung wurde auf Raumtemp. erwärmt, auf ca. 10 ml eingedampft und langsam mit 20 ml Ether versetzt. Dabei schied sich ein gelbbraunes Öl ab, das abgetrennt wurde; nach IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war 6g (BF_4^-) der Hauptbestandteil (keine weitere Reinigung).

Das Filtrat wurde i.Vak. eingedampft. Im Rückstand ließ sich nur 13a als einziger Fp-Komplex mittels IR und NMR nachweisen.

b) Ansatz wie bei a); die Komponenten wurden in jeweils 10 ml Acetonitril bei 0°C zusammengegeben. Nach Entfernen des Solvens i.Vak. wurde der Rückstand in 10 ml Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung langsam mit 20 ml Ether versetzt. Das abgeschiedene gelbbraune Öl, das i.Hochvak. allmählich erstarrte, bestand nach IR und $^1\text{H-NMR}$ hauptsächlich aus 6g (BF_4^-) und 45 (spektrale Daten s. Versuch 29a)).

Im Filtrat war wieder 13a nachzuweisen.

48) Umsetzung von 7a mit 6c

Gemäß Methode B wurde eine Lösung von 7a aus 0.50 g (1.4 mmol) 13a in 10 ml THF hergestellt und mit 0.94 g (2.6 mmol) 6c in 5 ml THF umgesetzt. Nach Erwärmen auf 0°C wurde die Lösung i.Hochvak. eingedampft: Charakterisierung des Produkts s.S. 57.

49) Versuche zur Darstellung und Umsetzung von Dicarboxyl-cyclopentadienyl-(1-ethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-cyclopropenyl)-eisen (8e)

a) Gemäß B wurde eine Lösung von 7a aus 0.50 g (1.40 mmol) 13a in 10 ml THF hergestellt und mit 0.85 g (2.43 mmol) 6f in 10 ml Ether umgesetzt. Nach Erwärmen auf 0°C wurde die Lösung i.Hochvak. eingedampft: Charakterisierung des Produkts s.S. 58.

b) Umsetzung mit Chlorwasserstoff:

Ansatz wie bei a); in die Reaktionslösung wurde zunächst 5 min bei -70°, dann unter langsamem Erwärmen auf Raumtemp. Chlorwasserstoff eingeleitet (insgesamt 40 min lang). Zur Aufarbeitung durch SC wurde die Lösung i.Vak. eingedampft.

- 1.Fraktion (Benzol) und 2.Fraktion(CHCl₃): Charakterisierung s.u.
- 3.Fraktion (CHCl₃/iPr₂O): Nach Eindampfen i.Vak. hinterblieb ein leicht rötlich gefärbtes Öl, dessen Hauptbestandteil das Bicyclopropenyl 31b war (spektroskopische Daten s.S.59). (Die Färbung stammte von Spuren 13a; eine weitere Reinigung wurde nicht durchgeführt.)
- 4.Fraktion (CH₂Cl₂/Et₂O): Nach IR und NMR Gemisch aus 14a (FpCl) und aus THF hervorgegangenen Polymeren.

Die beiden ersten Fraktionen enthielten hauptsächlich den Cyclopropen-carbonsäureester 67 sowie etwas 13a. Da die beiden Verbindungen nicht ohne weiteres voneinander getrennt werden konnten, wurden sie mit 0.25 g (1 mmol) Iod in 5 ml THF umgesetzt (15 h bei Raumtemp.), wobei 13a in 14c übergeführt wurde. Nochmalige SC erbrachte:

- 1.Fraktion (Toluol): verworfen
- 2.Fraktion (Toluol, 150 ml): 14c
- 3.Fraktion (Benzol): verworfen
- 4.Fraktion (Benzol/Ether): Nach Eindampfen i.Vak. hinterblieb ein schwachgelbliches Öl, das langsam kristallisierte:

2,3-Diphenyl-cyclopropen-1-carbonsäure-ethylester (67)

Ausb.: 0.37 g = 1.40 mmol = 58 %

Schmp.: 76-77° (aus Methanol/Wasser 9:1) (Lit.⁽¹¹⁸⁾ 77-78°)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 (t, 3H), 2.83 (s, 1H), 4.20 (q, 2H),
7.35-7.8 (m, 10 H)

50) Versuche zur Darstellung und Umsetzung von Dicarboxyl- η^1 -cyclo-
heptatrienyl- η^5 -cyclopentadienyl-eisen (69)

a) Gemäß 8 wurde eine Lösung von 7a aus 1.77 g (5 mmol) 13a in
15 ml THF hergestellt und mit 1.78 g (10 mmol) Tropylium-tetra-
fluoroborat in 15 ml THF umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp.
wurde die Lösung i.Vak. eingedampft. SC erbrachte:

1. Fraktion (Toluol): Die nach dem Eindampfen des Eluates i.Vak. er-
haltenen Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert:

1,1'-Bicycloheptatrienyl (70):

Ausb.: 0.80 g = 8.8 mmol = 88 %

Schmp.: 58-59° (Lit.⁽¹⁶⁶⁾ 61°)

(Die Substanz war nach IR- und ¹H-NMR-Spektrum mit einer nach der
Literatur⁽¹⁶⁶⁾ hergestellten Probe identisch.)

2. Fraktion (Benzol): 13a (1.31 g = 3.7 mmol = 74 %)

b) Umsetzung mit Chlorwasserstoff:

Aus 1.77 g (5 mmol) 13a und 1-proz. Lithiumamalgam wurde eine Sus-
pension von 7a(Li⁺) in 20 ml Ether hergestellt; diese wurde analog 8
mit 1.78 g (10 mmol) Tropyliumfluoroborat in 15 ml Ether umgesetzt.
In die -70° kalte Lösung wurde dann Chlorwasserstoff eingeleitet; es
wurde dabei allmählich (innerhalb 1 h) auf Raumtemp. erwärmt. Danach
wurde der Ether über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde
i.Vak. (Badtemperatur 40°C) destilliert, wobei in die auf -70°C ge-
kühlte Vorlage eine farblose Flüssigkeit überging:

Cycloheptatrien (71):

Ausb.: 0.46 g = 5.0 mmol = 50 %

(Die Spektren waren identisch mit denen von handelsüblichem 71.)

Der Destillationsrückstand wurde durch SC aufgearbeitet:

1. Fraktion (Toluol): 70 (Ausb.: 0.36 g = 2.0 mmol = 40 %)

2. Fraktion (CH_2Cl_2): verworfen

3. Fraktion ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1:1): 14a (Ausb.: 1.79 g = 8.5 mmol = 85 %)

51) Reaktion von 7c mit 6a

Gemäß B wurde 7c aus 0.45 g (1.15 mmol) 13c in 10 ml THF hergestellt und mit 0.71 g (2 mmol) 6a(BF_4^-) in 5 ml THF umgesetzt. Nachdem langsam auf Raumtemp. erwärmt worden war, wurde die Lösung i.Vak. eingedampft. IR- und ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts erbrachten keinen Hinweis auf einen σ -Cyclopropenyl-Komplex.

Das Rohprodukt wurde mit 20 ml Ether/Acetonitril extrahiert. Aus dem Extrakt konnte das eingesetzte 13c fast quantitativ zurückgewonnen werden. Der Extraktionsrückstand wurde in 10 ml Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung filtriert und zur Trockene eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan wurden 0.40 g (0.75 mmol, 75 %) Bicyclopropenyl 31a isoliert.

52) Reaktion von 7e mit 6a

Nach Methode A wurde 7e hergestellt; analog Methode B wurde es dann mit 1.77 g (5 mmol) 6a(BF_4^-) (in 15 ml THF) umgesetzt. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemp. kommen gelassen (wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war) und dann i.Vak. eingedampft. SC ergab:

1. Fraktion (Hexan): Naphthalin

2. Fraktion (Toluol): s.u.

3. Fraktion (Benzol): Enthält nach IR hauptsächlich 13e (1873, 1828 cm^{-1}) und 20 (1741 cm^{-1}) (69)

Der nach Eindampfen der 2. Fraktion erhaltene Rückstand (der noch weiteres Naphthalin und 13e enthält) wurde in 20 ml Hexan/Methylenchlorid 1:1 aufgenommen; die Lösung wurde filtriert und dann 1 Woche bei -20° gehalten. Das ziemlich inhomogene (z.T. hellrötliche, z.T. dunkelbraune) Material, das sich abgeschieden hatte, wurde abgetrennt, das Filtrat i.Vak. auf ca. 10 ml eingesengt, mit 10 ml Hexan versetzt, filtriert und wieder eine Woche bei -20° gehalten. Diesmal hatten sich orangefarbene Kristalle abgeschieden, die mit hellrötlichem Material verunreinigt waren. Beides wurde abgetrennt.

Die orangefarbenen Kristalle erwiesen sich als:

η^5 -Cyclopentadienyl- η^3 -(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)-nickel (72a)

Schmp.: 134-136° (an einigen manuell von der Verunreinigung separierten Kristallen bestimmt) (Lit. (128) 137-138°)

Die spektroskopischen Daten ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.26$ (s, 6H);

MS: $m/e = 390$ (M^+)) stimmten mit den in der Literatur für 72a angegebenen (128) überein.

In der Mutterlauge war weiteres 72a nachweisbar.

53) Triphenyl-(1,2,3-triphenyl-cyclopropenyl)-zinn (74)

1.93 g (5 mmol) Triphenylzinnchlorid (in 10 ml Ether) wurden unter Eiskühlung mit 10 ml einer 1-molaren Naphthalinnatrium-Lösung in Dimethoxyethan reduziert. Dieses Gemisch ließ man dann zu einer auf -70° gekühlten Suspension von 1.77 g (5 mmol) 6a(BF_4^-) in 20 ml THF fließen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Lösung i.Vak. eingedampft, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, diese Lösung filtriert und wieder i.Vak. eingedampft. Durch Hochvak.-Sublimation (bei 30-40°) wurde das Naphthalin entfernt. Der Sublimationsrückstand wurde aus Cyclohexan umkristallisiert:

Farbloses Pulver, Schmp. 221-226° (Zers.)

Ausb.: 2.03 g = 3.3 mmol = 66 %

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{Sn}$ (617.37) Ber. C 75.88 H 4.90

Gef. C 75.43 H 5.00

54) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(2,3-di-*t*-butyl-cyclopropenyliden)-eisen-tetrafluoroborat (62b)

a) aus der Reaktion von 7a mit 23b:

Nach Methode B wird 7a aus 1.77 g (5 mmol) 13a in 10 ml THF hergestellt und mit 1.66 g (10 mmol) 23b in 10 ml THF umgesetzt. Es wurde kurz auf 0°C erwärmt, dann wieder auf -70° abgekühlt und 1.35 ml (1.62 g, 10 mmol) Fluoroborsäure-Etheraddukt zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde i.Vak. eingedampft; zur Lösung des Rückstandes in 10 ml Methylenchlorid wurden langsam 20 ml Ether getropft;

Hellgoldgelbe Kristalle, Schmp. 189-192° (Zers.)

Ausb.: 0.28 g = 0.7 mmol = 7 %

$C_{18}H_{23}BF_4FeO_2$ (414.18) Ber. C 52.20 H 5.59

Gef. C 52.35 H 6.01

b) aus der Reaktion von 7a mit 6h:

Mit 2.50 g (8.9 mmol) 6h Versuchsdurchführung wie bei a).

Ausb.: 2.18 g = 5.3 mmol = 59 %

bb) Reaktion von 7a mit 25b

7a wurde nach der Vorschrift A hergestellt; seine Lösung wurde dann zu einer auf -70° gekühlten Suspension von 1.17 g (5 mmol) 25b in 10 ml THF zufließen gelassen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 ml Chloroform aufgenommen, die Lösung mit 0.70 ml (0.84 g, 5.2 mmol) Fluoroboräthyläther-Addukt versetzt und anschließend filtriert. Zum Filtrat wurden langsam 15 ml Ether zugetropft. Die ausgefallenen gelben Kristalle waren Tricarbonyl-cyclopentadienyl-eisen-tetrafluoroborat (82):

Ausb.: 0.41 g = 1.4 mmol = 28 %

(Nach IR ((KBr): 2120, ca. 2060 cm^{-1}) und 1H -NMR ((CD_3CN): δ 5.77 (s)) war die Substanz identisch mit der in Lit. (167) beschriebenen.)

Das Filtrat wurde zur SC i. Vak. eingedampft:

1. Fraktion (Toluol): Naphthalin

2. Fraktion (Benzol): 13a (0.32 g = 0.9 mmol = 36 %)

3. Fraktion ($CHCl_3$): verworfen

4. Fraktion (Et_2O): Cycloproponon 23b (0.55 g = 3.3 mmol = 66 %)

5. Fraktion (Aceton): Enthält neben nicht identifizierbaren Substanzen geringe Mengen von 62b.

bb) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(2,3-bis-diethylamino-cyclopropenyliden)-eisen-perchlorat (62c)

Eine Lösung von 7a wurde gemäß B aus 1.0 g (2.8 mmol) 13a in 10 ml THF hergestellt und mit 1.60 g (5.3 mmol) 6i in 5 ml THF umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde 30 min lang gerührt, dann nach

Zugabe einer Lösung von 0.10 g (0.45 mmol) 14a in 5 ml THF weitere 30 min gerührt. Schließlich wurde eine Lösung von 0.50 g Natriumperchlorat in 10 ml THF zugegeben und nach wiederum 30 min das Gemisch i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung filtriert und dann langsam (binnen 2 h) 50 ml Ether zugetropft. Der ausgefallene Niederschlag wurde nochmals aus Methylenchlorid/Ether umgefällt:

hellgelbe Kristalle, Schmp. 108-109°

Ausb.: 1.50 g = 3.3 mmol = 62 %

$C_{18}H_{25}ClFeN_2O_6$ (456.71) Ber. C 47.34 H 5.52 N 6.13

Gef. C 46.98 H 5.49 N 6.37

57) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(2,3-bis-diisopropylamino-cyclopropenyliden)-eisen-perchlorat (62d)

a) aus der Reaktion von 14a mit dem Lithiocarbenoid 84:

Zu einer auf -70° gekühlten Suspension von 1.05 g (3.12 mmol) 6k in 10 ml THF wurden 2.2 ml einer 15-proz. Butyllithium-Lösung in Hexan (entspricht 3.6 mmol BuLi) zugegeben. Nach 15 min Rühren bei dieser Temp. wurde eine Lösung von 0.85 g (4.0 mmol) 14a in 10 ml THF zugetropft. Das Gemisch wurde nach dem Erwärmen i.Vak. eingedampft, der Rückstand in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung filtriert; nachdem das Filtrat i.Vak. auf ca. 8 ml eingeeengt worden war, wurde erst 10 ml THF und dann langsam 20 ml Ether/Hexan (1:1) zugegeben. Die ausgefallenen Kristalle wurden nochmals in 15 ml Methylenchlorid/THF 1:2 aufgelöst und mit Ether/Hexan ausgefällt:

hellgelbe Kristalle, Schmp.: 178-179°

Ausb.: 1.00 g = 1.95 mmol = 63 %

$C_{22}H_{33}Cl$ O₆ (512.82) Ber. C 51.53 H 6.49 N 5.46

Gef. C 51.86 H 6.40 N 5.69

b) aus der Reaktion von 7a (nach der Amalgammethode gewonnen) mit 6j

7a wurde nach B aus 0.50 g (1.4 mmol) 13a in 10 ml THF hergestellt und mit 1.00 g (2.70 mmol) 6j in 10 ml THF umgesetzt. Das Gemisch wurde dann 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden wie bei

56) 14a und NaClO₄ zugegeben. Nach den Eindampfen i.Vak. wurde in

15 ml Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung filtriert und dann langsam 15 ml Ether zugetropft. Die ausgefallenen Kristalle wurden nochmals aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert:

Tetrakis-diisopropylamino-bicyclopropenylum-di-perchlorat (83)

Farblose Kristalle, Zers. 260° (Verpuffung). In den Kristallen war pro Mol 83 noch 1/2 Mol Methylenchlorid gebunden.

Ausbeute: 0.54 g = 0.76 mmol = 56 % (beim 1. Versuch)

bzw. 0.38 g = 0.54 mmol = 40 % (beim 2. Versuch)

$C_{30}H_{56}Cl_2N_4O_6 \cdot (CH_2Cl_2)_{0.5}$ Ber. C 51.30 H 8.04 N 7.85

Gef. C 51.50 H 8.09 N 7.70

IR (KBr): 1875, 1570 cm^{-1}

1H -NMR (CD_3CN): 1.31 (d, 24H), 1.43 (d, 24H), 4.00 (sept, 4H), 4.20 (sept, 4H), 5.47 (s, CH_2Cl_2)

(Die spektralen Daten stimmen weitgehend mit den von Yoshida⁽¹³⁵⁾ angegebenen Werten überein.)

Die Mutterlauge wurde nach Eindampfen i.Vak. durch SC aufgearbeitet:

1. Fraktion (Toluol): verworfen

2. Fraktion ($CHCl_3/iPr_2O$): hauptsächlich 13a

3. Fraktion (Et_2O): hauptsächlich 14a

4. Fraktion (THF/ Et_2O 5:1): Nach Umkristallisieren wie bei a) wurde 62d isoliert:

Ausbeute: 0.115 g = 0.22 mmol = 8 % (beim 1. Versuch)

bzw. 0.47 g = 0.92 mmol = 34 % (beim 2. Versuch)

5. Fraktion (Aceton): geringe Mengen von 62d und 6j (Edukt)

6. Fraktion (PrOH/ CH_2Cl_2 1:1): Diese Fraktion enthielt (beim 1. Versuch) noch etwas 83 (0.135 g = 14 %; Gesamtausbeute: 70 %)

(Beim 2. Versuch war hier kein 83 nachzuweisen.)

c) aus der Reaktion von 7a (mit Naphthalinlithium gewonnen) mit 6j

7a wurde gemäß A (mit Na, Li^+) hergestellt und mit 1.70 g (4.60 mmol) 6j (in 10 ml THF) umgesetzt. Das Gemisch wurde 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde wie bei 5b) 14a (0.20 g) und Natriumperchlorat (1.0 g) zugegeben. Der nach Eindampfen i.Vak. erhaltene Rückstand wurde in 15 ml Methylenchlorid aufgenommen; da nach Filtrieren der Lösung und Zugabe von Ether nur ein öliges Niederschlag ausfiel, wurde das Ganze i.Vak. für die SC eingedampft.

1. Fraktion (Toluol): Naphthalin

2. Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): 13a

3. Fraktion ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1:1): 14a

4. Fraktion ($\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ 5:1): Nach Umkristallisieren wie bei a) wurde 62d isoliert:

Ausb.: 0.565 g = 1.10 mmol = 22 %

5. Fraktion (Aceton): Das nach Eindampfen des Eluates zurückbleibende Öl wurde in 10 ml THF aufgenommen, die Lösung vorsichtig mit wenigen ml Ether versetzt: Farblose Kristalle von 6k:

Ausb.: 0.61 g = 1.8 mmol = 36 %

58) Pentacarbonyl-(2,3-diphenyl-cyclopropenyliden)-mangan-tetrafluoroborat (62e)

Eine Lösung von 7c (aus 0.98 g (2.5 mmol) 13c) in 15 ml THF wurde

a) nach der Methode A(na)

b) nach der Methode B

hergestellt. Die weitere Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte zunächst ganz genauso wie bei Versuch 38f). Der bei der Säurezugabe aus der Lösung in Methylenchlorid (ohne Zutropfen von Ether) ausgefallene Niederschlag wurde in 15 ml Methylenchlorid/Nitromethan 2:1 aufgelöst und durch langsames Zutropfen von 25 ml Ether wieder ausgefällt.

Farblose (schwach grünstichige) feinkristalline Substanz, Zers. $> 170^\circ$

Ausb.: a) 1.39 g = 2.95 mmol = 59 %

b) 1.58 g = 3.35 mmol = 67 %

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{BF}_4\text{MnO}_5$ (472.04) Ber. C 50.89 H 2.14

Gef. C 51.18 H 2.34

59) Pentacarbonyl-(2,3-bis-diethylamino-cyclopropenyliden)-manganperchlorat (62f)

Eine Lösung von 7c wurde wie bei 58)

a) nach der Methode A(na)

b) nach der Methode B

hergestellt; die Lösung wurde zu einer auf -70° gekühlten Suspension von 1.50 g (4.75 mmol) 6i in 10 ml THF gegeben. Die Aufarbeitung

folgte dem bei 56) aufgezeigten Schema. (Zur Beseitigung von überschüssigem Metallat wurde (statt 14a) 0.15 g (0.55 mmol) Pentacarbonylmanganbromid verwendet.) Das Umkristallisieren (2-mal durchgeführt) erfolgte durch Auflösen in 15 ml THF/Methylenchlorid 2:1 und langsame Zugabe von 25 ml Ether.

Farblose, perlmuttartig glänzende Kristalle, Schmp. 126-128° (Zers.)

Ausb.: a) 1.17 g = 2.5 mmol = 52 %

b) 1.26 g = 2.65 mmol = 56 %

$C_{16}H_{20}ClMnN_2O_9$ (474.73) Ber. C 40.48 H 4.25 N 5.90

Gef. C 40.66 H 4.25 N 5.90

60) Tetracarbonyl-(bis-diethylamino-cyclopropenyliden)-eisen (75g)

Gemäß A(bi) wurde 16a hergestellt und wie bei 8) beschrieben mit 1.50 g (4.75 mmol) 6i umgesetzt. Das nach Eindampfen der 2. SC-Fraktion (Toluol) erhaltene Produkt wurde durch nochmalige SC (Toluol) gereinigt. Nach Eindampfen des Eluates blieb ein gelbliches Öl zurück, das beim Trocknen i. Hochvak. kristallisierte:

Farblose (schwach gelbstichige) Kristalle, Schmp. 48° (Zers. > 150°)

Ausb.: 0.74 g = 2.13 mmol = 45 %

$C_{15}H_{20}FeN_2O_4$ (348.19) Ber. C 51.74 H 5.79 N 8.04

Gef. C 52.34 H 5.73 N 8.04

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 11)

61) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(1,2-diphenyl-cyclopropen-2-yl)-eisen (61a)

0.91 g (2 mmol) 62a (BF_4^-) und 0.13 g (2 mmol) Natriumcyanoborhydrid wurden in 10 ml THF 15 h gerührt. Danach war eine fast klare Lösung entstanden, die i. Vak. eingedampft wurde. Der Rückstand wurde in 10 ml Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und wieder i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde durch SC (Toluol) gereinigt. Das Eluat wurde nach Eindampfen i. Vak. in 15 ml Ether/Hexan 1:2 aufgenommen, die Lösung filtriert und auf -40° abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach einem Verfahren wie bei Versuch 37) abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Hellgelbes Pulver, Zers. oberhalb 60°

Ausb.: 0.325 g = 0.88 mmol = 44 %

$^{22}\text{H}_{16}\text{FeO}_2$ (368.23) Ber. C 71.76 H 4.38

Gef. C 71.58 H 4.71

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 13)

52) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(1-methoxy-1,2-diphenyl-
cyclopropen-2-yl)-eisen (61b)

0.10 g (4 mmol) Natriumhydrid wurden in 1 ml Methanol aufgelöst, die Lösung i.Hochvak. eingedampft und der Rückstand in 10 ml THF aufgenommen. Diese Lösung wurde zu einer Suspension von 1.00 g (2.2 mmol) $\underline{62a}(\text{BF}_4^-)$ in 10 ml THF gegeben, wobei sich das Salz sofort auflöste. Die Lösung wurde i.Vak. eingedampft, der Rückstand in 20 ml Benzol/Hexan 1:1 aufgenommen, diese Lösung filtriert und das Filtrat i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 ml Methylenchlorid gelöst, die Lösung mit 20 ml Hexan versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgetrennt und verworfen. Das Filtrat wurde vorsichtig i.Vak. eingedampft, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied. Dieser wurde abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und i.Hochvak. getrocknet. (Aus der Mutterlauge konnte weiteres Produkt gewonnen werden.)

Gelbe Kristalle, Schmp. 95-97° (Zers.)

Ausb.: 0.47 g = 1.2 mmol = 54 %

$^{23}\text{H}_{18}\text{FeO}_3$ (398.25) Ber. C 69.37 H 4.55

Gef. C 68.92 H 4.55

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 13)

63) Dicarbonyl-cyclopentadienyl-(1-cyan-1,2-diphenyl-
cyclopropen-2-yl)-eisen (61c)

0.91 g (2.0 mmol) $\underline{62a}(\text{BF}_4^-)$ und 0.65 g (10 mmol) Kaliumcyanid wurden in 20 ml Acetonitril 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde das Solvens i.Hochvak. entfernt; der Rückstand wurde durch SC aufgearbeitet:

1.Fraktion (CH_2Cl_2): verworfen

2.Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): Der nach Eindampfen i.Vak. erhaltene

gelbe Rückstand wurde in 5 ml Methylenchlorid aufgelöst; zu dieser Lösung wurden langsam 15 ml Hexan zugetropft. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Hexan gewaschen. (Aus der Mutterlauge konnte durch vorsichtiges Einengen i.Vak. weitere Substanz erhalten werden.)

Gelbe Kristalle, Schmp. 160-162° (Zers.)

Ausb.: 0.55 g = 1.40 mmol = 70 %

C₂₃H₁₅FeNO₂ (393.24) Ber. C 70.25 H 3.84 N 3.56

Gef. C 70.58 H 4.01 N 3.83

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 13)

64) Reaktion von 72c mit Benzoylchlorid/Aluminiumchlorid

0.40 ml (0.50 g, 3.55 mmol) Benzoylchlorid in 5 ml Methylenchlorid wurden bei 0°C zu 0.55 g (4.1 mmol) Aluminiumchlorid in 10 ml Methylenchlorid getropft. Diese Lösung wurde zu einer auf -70° gekühlten Suspension von Carbonyl- η^3 -(triphenylcyclopropenyl)-nickelbromid (72c) (1.30 g, 3.0 mmol) in 10 ml Methylenchlorid zufließen gelassen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch 30 min gerührt, dann 25 ml 1 N HCl zugegeben und weitere 30 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Das nach Eindampfen der vereinigten Methylenchloridphasen erhaltene gelbe Öl wurde in 10 ml Ether aufgenommen; der beim Zutropfen von 0.70 ml (0.84 g, 5.2 mmol) Fluoroborsäure-Etheraddukt in 5 ml Methylenchlorid erhaltene farblose Niederschlag erwies sich nach IR- und ¹H-NMR-Spektrum als 6a(BF₄⁻):

Ausb.: 0.92 g = 2.6 mmol = 87 %

65) Reaktion von 72c mit Chlorwasserstoff

In eine Suspension von 0.87 g (2.0 mmol) 72c in 20 ml Ether wurde 30 min lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Danach wurde die Lösung wie bei 64) aufgearbeitet (Säurezugabe entsprechend).

6a(BF₄⁻): 0.34 g = 0.96 mmol = 48 %

56) Reaktion von 72c mit Methyljodid

1.30 g (3.0 mmol) 72c wurden in eine Lösung von 0.5 ml (1.14 g, 8.0 mmol) Methyljodid in 10 ml HMPT eingebracht; die Mischung wurde über Nacht bei 50° gerührt. Nach Abkühlen wurde 25 ml 1 N HCl zugegeben und 3-mal mit 10 ml Ether ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der vereinigten Etherphasen blieb ein gelbgrünes Öl zurück. Dieses konnte aus Methanol umkristallisiert werden (eine in heißem Methanol unlösliche Substanz wurde abgetrennt (s.u.)):

2,3,4-Triphenylcyclobutenon (58b)

Farblose Kristalle, Schmp.: 140°C

Ausb.: 0.42 g = 1.35 mmol = 45 %

$C_{23}H_{18}O$ (310.40) Ber. C 89.00 H 5.84

Gef. C 89.01 H 6.13

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 14)

Die in heißem Methanol unlösliche Substanz wurde aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert:

Bi-(1-oxo-2,3,4-triphenyl-cyclobutenyl) (86)

Geringe Menge farbloser Kristalle, Schmp. 179-180°

$C_{44}H_{30}O_2$ (590.72) Ber. C 89.46 H 5.12

Gef. C 89.60 H 5.76

(Die Substanz hielt hartnäckig geringe Mengen Cyclohexan fest.)

67) Reaktion von Alkyl-Fp-Komplexen mit Acylchlorid/Aluminiumchlorid

a) Methyl-Fp (39a) und Benzoylchlorid :

Zu 1.50 g (11.2 mmol) Aluminiumchlorid in 10 ml Methylenchlorid wurde bei 0°C 1.0 ml (1.22 g, 8.7 mmol) Benzoylchlorid in 5 ml Methylenchlorid zusetzt. Dazu wurde bei -70° eine Lösung von 1.50 g (7.8 mmol) 39a in 5 ml Methylenchlorid zusetzt. Das Gemisch wurde über Nacht auf Raumtemperatur kommen gelassen. Dann wurde es auf -20°C gekühlt und mit 20 ml verd. Salzsäure versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige mit 3-mal 10 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchloridphasen wurden i.Vak. für die SC eingedampft:

1. Fraktion (CH_2Cl_2): (verworfen)
2. Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): Aufarbeitung s.u.
3. Fraktion ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1:1): Nach Eindampfen des Eluates wurde aus Chloroform/Hexan umkristallisiert: Rote Kristalle von 14a,
Ausb.: 0.30 g = 1.4 mmol = 18 %

Die 2. Fraktion wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand nochmals durch SC gereinigt (wie oben) und das Eluat der hier erhaltenen 2. Fraktion (ebenfalls $\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$) einer Kugelrohrdestillation (Hochvak.) unterworfen. Oberhalb 100° ging ein gelbes Öl über, das allmählich kristallisierte:

Acetyl-Fp (87a):

Ausb.: 0.96 g = 4.4 mmol = 56 %

Die Substanz war nach IR (2020 , 1965 , 1655 cm^{-1} (C=O)) und $^1\text{H-NMR}$ ((CDCl_3) : 2.57 (s, 3H), 4.87 (s, 5H)) identisch mit der bei Versuch 2) synthetisierten.

b) Butyl-Fp (39b) und Benzoylchlorid :

Mit 1.80 g (7.7 mmol) 39b Versuchsdurchführung wie bei a). Die SC wurde entsprechend durchgeführt:

1. Fraktion (CH_2Cl_2): (verworfen)
2. Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$): Nach Eindampfen des Eluates i. Vak. war im Rückstand neben verschiedenen Nebenprodukten nachzuweisen:

Valeroyl-Fp (87b):

IR: 2018 , 1963 , 1654 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.8-1.45 (m, 7H), 2.92 (t, 2H), 4.87 (s, 5H)
(Auf eine Reinisolierung wurde verzichtet.)

3. Fraktion ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$): hauptsächlich 14a.

c) Butyl-Fp (39b) und Acetylchlorid :

Mit 0.60 ml (0.66 g, 8.4 mmol) Acetylchlorid (an Stelle des Benzoylchlorids) und 1.80 g (7.7 mmol) 39b Versuchsdurchführung wie bei a) bzw. wie bei b); in der 2. Fraktion der SC war mittels $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum ein Gemisch aus 87a ($m/e = 220$ (M^+), 192 ($\text{M} - \text{CO}$), 164 ($\text{M} - 2\text{CO}$), 43 (MeCO^+)) und 87b ($m/e = 262$ (M^+), 234 ($\text{M} - \text{CO}$), 206 ($\text{M} - 2\text{CO}$), 85 (BuCO^+)) nachzuweisen.

58) Reaktion von 39a mit Benzaldehyd/Aluminiumchlorid

Die Lösung von 1.50 g (7.8 mmol) 39a und 1.0 g (9.4 mmol) Benzaldehyd in 10 ml Methylenchlorid wurde zu einer auf -70° gekühlten Suspension von 1.50 g (11.2 mmol) Aluminiumchlorid in 10 ml Methylenchlorid gegeben. Es wurde langsam erwärmt und dann 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde wie bei 67) wäßrig aufgearbeitet und der Inhalt der vereinigten Methylenchloridphasen einer SC unterworfen:

1. Fraktion (CH_2Cl_2): (verworfen)

2. Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): Das Eluat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation wie bei 67a) gereinigt:

87a: Ausb.: 0.33 g = 1.5 mmol = 19 %

3. Fraktion ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1:1): Nach Umkristallisieren ($\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$)

14a: Ausb.: 0.83 g = 3.9 mmol = 50 %

69) Reaktion von 39a mit Benzoyl-tetrafluoroborat

Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von Silbertetrafluoroborat in 5 ml Nitromethan wurde eine Lösung von 0.75 ml (0.90 g, 6.4 mmol) Benzoylchlorid in 10 ml Nitromethan zugetropft. Das ausgefallene Silberchlorid wurde abfiltriert und zum Filtrat bei -30° eine Lösung von 1.10 g (5.73 mmol) 39a zugetropft. Nachdem langsam auf Raumtemp. erwärmt worden war, wurde eine Lösung von 1.0 g (6.7 mmol) Natriumiodid in 20 ml Acetonitril zugegeben. Nach Eindampfen der Lösung i. Hochvak. wurde mit dem Rückstand eine SC durchgeführt:

1. Fraktion (Toluol): Verworfen

2. Fraktion (Benzol): Hauptsächlich 14c (Fp-I)

3. Fraktion (CHCl_3): Geringe Menge eines dunklen Öls, in dem mittels IR und $^1\text{H-NMR}$ Acetophenon nachweisbar war.

4. Fraktion ($\text{CHCl}_3/\text{iPr}_2\text{O}$ 1:1): Hauptsächlich 87a.

Die einzelnen Fraktionen wurden keinen weiteren Reinigungsoperationen mehr unterzogen.

70) 4-Methyl-1,2,3-triphenyl-furan (54a)

a) aus der Reaktion von 3b mit Benzoylchlorid/Aluminiumchlorid

Zu 2.67 g (20 mmol) Aluminiumchlorid in 10 ml Methylenchlorid wurde bei 0°C 1.70 ml (2.07 g, 14.7 mmol) Benzoylchlorid in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Dazu wurde dann bei -70° die Lösung von 2.06 g (10 mmol) 1-Methyl-2,3-diphenylcyclopropen (3b)⁽⁸²⁾ in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und insgesamt 2 h gerührt. Dann wurde unter Eiskühlung verd. Salzsäure zugesetzt; die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige 3-mal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden i.Vak. eingedampft und der Rückstand durch SC (Toluol) gereinigt. Das Eluat wurde aus Cyclohexan umkristallisiert

Farblose Kristalle, Schmp. 146°

Ausb.: 1.61 g = 5.2 mmol = 52 %

C₂₃H₁₈O (310.40) Ber. C 89.00 H 5.84

Gef. C 88.98 H 5.85

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 15)

b) aus der Reaktion von 3a mit Acetylchlorid/Aluminiumchlorid

Mit 1.60 g (12.0 mmol) Aluminiumchlorid, 0.65 ml (0.715 g, 9.1 mmol) Acetylchlorid und 1.60 g (6.0 mmol) 1,2,3-Triphenylcyclopropen (3a) entsprechend a) verfahren. An Stelle der wäßrigen Aufarbeitung wurde Tetraethylammonium-bromid (4.0 g, 19 mmol; in 15 ml Methylenchlorid) zugegeben und dann über Nacht gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. entfernt und eine SC durchgeführt:

1.Fraktion (Toluol): Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan:

54a: Ausb. 1.30 g = 4.2 mmol = 70 %

2.Fraktion (Benzol): Verworfen

3.Fraktion (Chloroform): Der nach dem Eindampfen erhaltene ölige Rückstand wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert:

3-Acetyl-1,2-diphenyl-inden (89):

Farblose, plättchenförmige Kristalle, Schmp. 168°

Ausb.: 0.30 g = 1.0 mmol = 17 %

C₂₃H₁₈O (310.40) Ber. C 89.00 H 5.84

Gef. C 89.13 H 5.84

IR (KBr): 1703 cm^{-1} (C=O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.64$ (s, 3H), 4.97 (s, 1H), 7.2-7.55 (m, 14H)

MS: $m/e = 310$ (50%, M^+), 267 (100%, $\text{M} - \text{MeCO}$), 43 (45%, MeCO^+)

1) Tetraphenyl-furan (54b)

Mit 2.0 g (15.0 mmol) Aluminiumchlorid, 1.30 ml (1.59 g, 11.3 mmol) Benzoylchlorid, 2.0 g (7.5 mmol) 3a und 4.0 g (19 mmol) Tetraethylammoniumbromid Versuchsdurchführung wie bei 70b); nach SC (Toluol) wurde aus Methanol/Chloroform umkristallisiert:

Farblose Kristalle, Schmp. 173° (Lit. ⁽¹⁶⁸⁾ 175°)

Ausb.: 1.36 g = 3.65 mmol = 49 %

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}$ (372.47) Ber. C 90.29 H 5.41

Gef. C 90.28 H 5.34

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 15)

2) 1,4-Dimethyl-2,3-diphenyl-furan (54c)

Mit 2.0 g (15.0 mmol) Aluminiumchlorid, 0.80 ml (0.88 g, 11.2 mmol) Acetylchlorid und 1.54 g (7.5 mmol) 3b Versuchsdurchführung wie bei 70a); das Produkt wurde aus Benzol/Hexan umkristallisiert:

Farblose Kristalle, Schmp. $60-62^\circ$

Ausb.: 0.53 g = 2.15 mmol = 29 %

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (248.33) Ber. C 87.06 H 6.50

Gef. C 86.85 H 6.53

(Spektroskopische Daten s. Tabelle 15)

D) Zusammenfassung

- 1) Übergangsmetallkomplexanionen (7) können einfach und schnell (auch bei tiefer Temperatur) aus den zugrundeliegenden zweikernigen Komplexen (13) oder entsprechenden Halogenverbindungen (14) hergestellt werden, wenn man Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Phenanthren, Anthracen) als Reduktionsmittel verwendet. So konnte auch das Carbonyl-cyclopentadienyl-nickel-Anion (7e) erzeugt werden, das bislang kaum zugänglich war.

Für die Reduktion von Eisenpentacarbonyl zum Tetracarbonylferrat sind Benzophenon-lithium und -dilithium gut geeignet.
- 2) Durch Umsetzung des Niccolats 7e mit Triphenylzinnchlorid bzw. mit Säurechloriden konnten erstmals die entsprechenden Derivate des Carbonyl-cyclopentadienyl-nickels (22a-d) synthetisiert werden. Die Acylkomplexe (22b-d) stellen maskierte Acylanionen dar: Bei der Reaktion mit Methyljodid entstehen Ketone.
- 3) 1-Ethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-cyclopropenylum-tetrafluoroborat (6f) kann einfach aus dem leicht zugänglichen 1-Chlor-2,3-diphenyl-cyclopropen-1-carbonsäure-ethylester (27) durch Umsetzung mit Tetrafluoroborsäure hergestellt werden.
- 4) Dicarboxyl-cyclopentadienyl-ferrat (7a) reagiert mit Cyclopropenylumsalzen bei tiefer Temperatur unter Bildung von σ -Cyclopropenylkomplexen (8). Diese 1-Metallocyclopropene, die nur eine geringe Stabilität aufweisen, können als maskierte Cyclopropenylumanionen angesehen werden.
- 5) Dicarboxyl-cyclopentadienyl-(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)-eisen (8a) reagiert mit Brom, Iod, Tetrafluoroborsäure und Trifluoressigsäure unter Bildung von Triphenylcyclopropenylum-

salzen (6a), während mit Halogenwasserstoffsäuren 1,2-Diphenylindene (46) und mit Acylchloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid 3-Acyl-1,2-diphenylindene (53) entstehen.

- 6) Dicarboxyl-cyclopentadienyl-(2,3-diphenylcyclopropenyl)-eisen (8b) reagiert mit allen untersuchten Elektrophilen unter Hydridebspaltung zu Salzen des Dicarboxyl-cyclopentadienyl-(2,3-diphenyl-cyclopropenyliden)-eisen-Kations (62a).

- 7) Das außerordentlich zersetzliche Dicarboxyl-cyclopentadienyl-(2,3-di-t-butyl-1-methyl-cyclopropenyl)-eisen (8c) bildet mit Elektrophilen Di-t-butyl-methyl-cyclopropenyliumsälze (6g).

- 8) Dicarboxyl-cyclopentadienyl-(1-ethoxycarbonyl-2,3-diphenyl-cyclopropenyl)-eisen (8e) konnte wie Dicarboxyl- η^1 -cycloheptatrienyl- η^5 -cyclopentadienyl-eisen (68) nicht isoliert, aber nachgewiesen werden; bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff entstand 2,3-Diphenyl-cyclopropen-1-carbonsäureester (67) bzw. Cycloheptatrien (71). Beide Reaktionen dokumentieren eine Umpolung der zugrundeliegenden Kationen.

- 9) Bei der Umsetzung von Metallatmonoanionen (7a,c) mit Cyclopropenyliumsälzen, die gute Abgangsgruppen tragen (6d,e,h,i,j), entstehen stabile, kationische Cyclopropenyliden-Komplexe (62) (Metalloxypropenyliumkationen). Der Komplex 62a wird auch gebildet, wenn man das Trimethylsilyl-Derivat von 7a (77) mit Chlor-diphenyl-cyclopropenylium-tetrafluorborat (6e) umsetzt.

- 10) Chlor-bis-(di-i-propylamino)-cyclopropenylium-perchlorat (6j) gibt mit 7a hauptsächlich das Tetrakis-(di-i-propylamino)-bi-cyclopropenylium-Dikation (83) und nur als Nebenprodukt den erwarteten Komplex 62d. Dieser entsteht aber in guter Ausbeute,

wann man 1,2-Bis-(di-i-propylamino)-3-lithio-cyclopropenylum-perchlorat (84) mit Dicarboxyl-cyclopentadienyl-eisen-chlorid (14a) reagieren läßt.

- 11) Dicarboxyl-cyclopentadienyl-(2,3-diphenyl-cyclopropenyliden)-eisen-Salze (62a) gehen bei der Reaktion mit Nucleophilen in σ -Cyclopropenylkomplexe über, bei denen das Metall an der Cyclopropen-Doppelbindung steht. Diese 2-Metalloxy-cyclopropene (61) sind stabiler als die 1-Metalloxy-cyclopropene (8).
- 12) Carbonyl- γ^3 -(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)-nickel-bromid (72c) gibt mit Benzoylchlorid/Aluminiumchlorid oder mit Protonsäuren Cyclopropenylumsalze (6a), während mit Methyljodid in HMPT Methyl-triphenyl-cyclobutenon (58b) als Hauptprodukt entsteht.
- 13) Bei der Umsetzung von Alkyl-dicarboxyl-cyclopentadienyl-eisen-Komplexen (39) mit Acylchloriden oder Benzaldehyd in Gegenwart von Lewis-Säuren findet man Acyl-dicarboxyl-cyclopentadienyl-eisen-Komplexe (87) als Hauptprodukte, d.h. es tritt eine Decarbonylierung der Carbonylverbindung und eine Einschlebung von Kohlenmonoxid in die Alkyl-Eisen-Bindung ein.
- 14) 1,2,3-Triphenylcyclopropen (3a) und 1-Methyl-2,3-diphenyl-cyclopropen (3b) geben mit Acylchlorid/Aluminiumchlorid als Hauptprodukte Furane (54).

E) Literaturverzeichnis

- 1) R.Gompper, G.Seybold
Angew.Chem. 80, 804 (1968)
- 2) G.Seybold
Dissertation 1969, Universität München
- 3) M.Neuenschwander, A.Niederhauser
Chimia 22, 491 (1968)
- 4) M.Neuenschwander, A.Niederhauser
Helv.Chim.Acta 53, 519 (1970)
- 5) R.Gompper, G.Seybold
Angew.Chem. 83, 44, 45 (1971)
- 6) R.Gompper, S.Mensch, G.Seybold
Angew.Chem. 87, 711 (1975)
- 7) S.Mensch
Dissertation 1974, Universität München
- 8) R.Crieger, G.Schröder
Liebigs Ann.Chem. 623, 1 (1959)
- 9) G.F.Emerson, L.Watts, R.Pettit
J.Am.Chem.Soc. 87, 131 (1965)
- 10) R.Breslow, P.Dowd
J.Am.Chem.Soc. 85, 2729 (1963)
- 11) R.Breslow
Acc.Chem.Res. 1973, 393
- 12) R.Breslow, J.Brown, J.J.Gajewski
J.Am.Chem.Soc. 89, 4383 (1967)
- 13) R.Breslow
Angew.Chem. 80, 573 (1968)
- 14) R.Breslow, M.Douek
J.Am.Chem.Soc. 90, 2698 (1968)
- 15) R.Breslow
Pure Appl.Chem. 28, 111 (1971)
- 16) R.Breslow, R.F.Drury
J.Am.Chem.Soc. 96, 4702 (1974)
- 17) R.W.Johnson, T.Widlanski, R.Breslow
Tetrahedron Lett. 1976, 4685
- 18) R.B.King
Adv.Organomet.Chem. 2, 157 (1964)
- 19) R.B.King
Acc.Chem.Res. 3, 417 (1970)
- 20) J.E.Ellis
J.Organomet.Chem. 86, 1 (1975)
- 21) M.L.H.Green, P.L.I.Nagy
J.Chem.Soc. 1963, 189
- 22) M.Rosenblum
Acc.Chem.Res. 7, 122 (1974)

- 23) A.Cutler, D.Ehnholt, P.Lennon, K.Nicholas, D.F.Marten
M.Madhavarao, S.Raghu, A.Rosan, M.Rosenblum
J.Am.Chem.Soc. 97, 3149 (1975)
- 24) A.Cutler, D.Ehnholt, W.P.Giering, P.Lennon, S.Raghu,
A.Rosan, M.Rosenblum, J.Tancrede, D.Wells
J.Am.Chem.Soc. 98, 3495 (1976)
- 25) E.O.Fischer, R.Böttcher
Z.Naturforsch. 10b, 600 (1955)
- 26) T.S.Piper, G.Wilkinson
J.Inorg.Nucl.Chem. 3, 104 (1956)
- 27) W.R.McClellan
J.Am.Chem.Soc. 83, 1598 (1961)
- 28) D.L.Reger, D.J.Fauth, M.D.Dukes
Synth.React.Inorg.Metal-Org.Chem. 7, 151 (1977)
- 29) J.L.Down, J.Lewis, B.Moore, G.Wilkinson
J.Chem.Soc. 1959, 3767
- 30) J.E.Ellis, E.A.Flom
J.Organomet.Chem. 99, 263 (1975)
- 31) J.M.Burlitch, S.W.Ulmer
J.Organomet.Chem. 19, P21 (1969)
- 32) J.E.Ellis, R.A.Faltynek, S.G.Hentges
J.Organomet.Chem. 120, 389 (1976)
- 33) J.A.Gladysz, G.M.Williams, W.Tam, D.L.Johnson
J.Organomet.Chem. 140, C1-C6 (1977)
- 34) R.B.King
J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1296 (1963)
- 35) J.E.Ellis, R.A.Faltynek
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1975, 966
- 36) H.Behrens, R.Weber
Z.Anorg.Allgem.Chem. 281, 190 (1955)
- 37) H.Behrens, R.Weber
Z.Anorg.Allgem.Chem. 291, 122 (1957)
- 38) M.P.Cooke
J.Am.Chem.Soc. 92, 6080 (1970)
- 39) J.E.Ellis, S.G.Hentges, D.G.Kalina, G.P.Hagen
J.Organomet.Chem. 97, 79 (1975)
- 40) J.P.Collman, S.R.Winter, D.R.Clark
J.Am.Chem.Soc. 94, 1788 (1972)
- 41) J.P.Collman
Acc.Chem.Res. 8, 342 (1975)
- 42) H.F.Ebel
in Houben-Weyl: Methoden d. Organischen Chemie, Bd. 13/1
377-383, 438-444, 706-719; Georg Thieme-Verlag, Stuttgart
1970

- 43) L.F.Fieser, M.Fieser
Reagents for Organic Synthesis; I, 711 (1967); II, 288 (1969);
III, 208 (1972); IV, 349 (1974); V, 468 (1975); VI, 415 (1977);
John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sidney
- 44) R.Taube, H.Dreys, T.Duc-Hiep
Z.Chem. 9, 115 (1969)
- 45) H.Eckert, I.Ugi
Angew.Chem. 87, 847 (1975)
- 46) A.Nakamura, N.Hagihara
Nippon Kagaku Zasshi 84, 344 (1963)
- 47) T.S.Piper, D.Lemal, G.Wilkinson
Naturwiss. 43, 129 (1956)
- 48) R.B.King
J.Am.Chem.Soc. 85, 1918 (1963)
- 49) R.B.King, M.B.Bisnette
J.Organomet.Chem. 2, 15 (1964)
- 50) A.D.Beveridge, H.C.Clark
J.Organomet.Chem. 11, 601 (1968)
- 51) R.D.Gorsich
J.Am.Chem.Soc. 84, 2486 (1962)
- 52) W.Hieber, G.Wagner
Ann.Chem. 618, 24 (1958)
- 53) R.G.Hayter
Inorg.Chem. 2, 1031 (1963)
- 54) F.Hein, N.Jehn
Ann.Chem. 684, 4 (1965)
- 55) B.Cetinkaya, M.F.Lappert, K.Turner
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1972, 851
- 56) G.N.Schrauzer, J.Kohnle
Chem.Ber. 97, 3056 (1964)
- 57) E.de Boer
Adv.Organomet.Chem. 2, 115 (1964)
- 58) G.J.Hoijtink
Rec.Trav.Chim. 74, 1525 (1955)
- 59) P.H.Given, M.E.Peover, J.Schoen
J.Chem.Soc. 1958, 2674
- 60) P.H.Given
J.Chem.Soc. 1958, 2685
- 61) R.E.Dessy, P.M.Weissman, R.L.Pohl
J.Am.Chem.Soc. 88, 5117 (1966)
- 62) B.J.McClelland
Chem.Rev. 64, 301 (1964)
- 63) E.Lindner, H.Behrens, D.Uhlig
Z.Naturforsch. 28b, 276 (1973)
- 64) R.E.Dessy, F.E.Stary, R.B.King, M.Waldrop
J.Am.Chem.Soc. 88, 471 (1966)

- 65) E.O.Fischer, C.Palm
Chem.Ber. 91, 1725 (1958)
- 66) D.W.Mc Bride, E.Dudek, F.G.A.Stone
J.Chem.Soc. 1964, 1752
- 67) J.M.Brown, J.A.Conneely, K.Mertis
J.Chem.Soc., Perkin Trans. II, 1974, 905
- 68) E.W.Abel, S.Moorhouse
J.Organomet.Chem. 24, 687 (1970)
- 69) H.P.Fritz, E.F.Paulus
Z.Naturforsch. B, 18, 435 (1963)
- 70) R.Breslow, H.W.Chang
J.Am.Chem.Soc. 83, 2367 (1961)
- 71) D.G.Farnum, M.Burr
J.Am.Chem.Soc. 82, 2651 (1960)
- 72) J.Ciabattoni, E.C.Nathan
J.Am.Chem.Soc. 91, 4766 (1969)
- 73) Z.Yoshida, Y.Tawan
J.Am.Chem.Soc. 93, 2573 (1971)
- 74) Z.Yoshida
Topics in Current Chemistry 40, 47 (1973)
- 75) K.Schönafinger
Dissertation 1977, Universität München
- 76) C.Priesner
Dissertation 1977, Universität München
- 77) R.Weiß, C.Priesner
Angew.Chem. 90, 484 (1978)
- 78) R.Breslow, T.Eicher, A.Krebs, R.A.Peterson, J.Posner
J.Am.Chem.Soc. 87, 1320 (1965)
- 79) S.W.Tobey, R.West
J.Am.Chem.Soc. 86, 4215 (1964)
- 80) Z.Yoshida, H.Miyahara
Bull.Chem.Soc.Jap. 44, 3219 (1971)
- 81) H.J.Dauben jr., J.D.Wilson
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1968, 1629
- 82) H.Kölbl
Dissertation 1977, Universität München
- 83) I.N.Domnin, E.F.Zhuravleva, M.I.Komendantov, A.E.Ritari
Zh.Org.Khim. 13, 789 (1977)
- 84) C.D.de Boer
J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1972, 377
- 85) A.Cutler, R.W.Fish, W.P.Giering, M.Rosenblum
J.Am.Chem.Soc. 94, 4354 (1972)
- 86) M.Green, R.P.Hughes
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1975, 862

- 87) W.K.Olander, T.L.Brown
J.Am.Chem.Soc. 94, 2139 (1972)
- 88) C.E.Coffey
J.Am.Chem.Soc. 84, 118 (1962)
- 89) R.B.King, A.Efraty
J.Organomet.Chem. 24, 241 (1970)
- 90) J.Potenza, R.Johnson, D.Mastropaolo, A.Efraty
J.Organomet.Chem. 64, C13 (1974)
- 91) A.Davison, J.A.McCleverty, G.Wilkinson
J.Chem.Soc. 1963, 1133
- 92) O.A.Gansow, D.A.Schexnayder, B.Y.Kimura
J.Am.Chem.Soc. 94, 3406 (1972)
- 93) J.Chatt, R.G.Guy
Chem.Ind. 2, 212 (1963)
- 94) R.Gompper, E.Bartmann, H.Nöth
Chem.Ber. (1978)
- 95) J.D.Dunite, H.G.Feldman, V.Schomaker
J.Chem.Phys. 20, 1708 (1952)
- 96) P.H.Kasai, R.J.Myers, D.F.Eggers, K.B.Wiberg
J.Chem.Phys. 30, 512 (1959)
- 97) M.D.Johnson
Acc.Chem.Res. 11, 57 (1978)
- 98) P.L.Bock, D.J.Boschetto, J.R.Rasmussen, J.P.Demers,
G.M.Whiteides
J.Am.Chem.Soc. 96, 2814 (1974)
- 99) S.N.Anderson, C.W.Fong, M.D.Johnson
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1973, 163
- 100) J.P.Bibler, A.Wojcicki
J.Am.Chem.Soc. 88, 4862 (1966)
- 101) A.Wojcicki
Acc.Chem.Res. 4, 344 (1971)
- 102) S.R.Su, A.Wojcicki
J.Am.Chem.Soc. 99, 5295 (1977)
- 103) B.J.Cole, J.D.Cotton, D.McWilliam
J.Organomet.Chem. 64, 223 (1973)
- 104) S.R.Su, A.Wojcicki
Inorg.Chem. 14, 89 (1975)
- 105) M.L.H.Green, P.L.I.Nagy
J.Organomet.Chem. 1, 58 (1963)
- 106) A.Sanders, L.Cohen, W.P.Giering, D.Kenedy, C.V.Magatti
J.Am.Chem.Soc. 95, 5430 (1973)
- 107) M.J.Mays, J.D.Robb
J.Chem.Soc. A 1968, 329
- 108) M.R.Churchill, B.G.de Boer, K.L.Kalra, P.Reich-Rohrwig,
A.Wojcicki
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1972, 981

- 109) D.A.Symon, T.C.Waddington
J.Chem.Soc. A 1971, 953
- 110) P.Wolf, R.Breslow, P.de Mayo
Molecular Rearrangements, Bd.I, 257; Interscience Publishers,
New York, London, 1963
- 111) D.F.Shriver
Acc.Chem.Res. 3, 231 (1970)
- 112) H.P.Kempcke
Dissertation 1977, Universität München
- 113) C.F.Koelsch
J.Org.Chem. 26, 4238 (1961)
- 114) R.Gompper, H.U.Wagner
Angew.Chem. 88, 389 (1976)
- 115) P.M.Treichel, R.L.Shubkin, K.W.Barnett, D.Reichard
Inorg.Chem. 5, 1177 (1966)
- 116) T.H.Coffield, J.Kozikowski, R.D.Closson
J.Org.Chem. 22, 598 (1957)
- 117) W.D.Bannister, M.Green, R.N.Hazeldine
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1965, 54
- 118) I.A.Dyakonov, M.I.Komendantov
Zh.Obschch.Khim. 33, 2448 (1963)
- 119) D.T.Longone, D.M.Stehouwer
Tetrahedron Lett. 1970, 1017
- 120) K.B.Wiberg, B.J.Niet
J.Am.Chem.Soc. 83, 1226 (1961)
- 121) A.A.Bothner-By, C.Naar-Colin
J.Am.Chem.Soc. 80, 1728 (1958)
- 122) H.U.Wagner
persönliche Mitteilung
- 123) D.J.Ehnholt, G.F.Emerson, R.C.Kerber
J.Am.Chem.Soc. 91, 7547 (1969)
- 124) M.R.Churchill, J.P.Fennessey
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1970, 1056
- 125) D.Ciappenelli, M.Rosenblum
J.Am.Chem.Soc. 91, 3673 (1969)
- 126) E.W.Abel, M.A.Bennett, R.Burton, G.Wilkinson
J.Chem.Soc. 1958, 4559
- 127) D.Ciappenelli, M.Rosenblum
J.Am.Chem.Soc. 91, 6876 (1969)
- 128) M.D.Rausch, R.M.Tuggle, D.L.Weaver
J.Am.Chem.Soc. 92, 4981 (1970)
- 129) W.P.Neumann, K.Koenig, G.Burkhardt
Ann.Chem. 677, 18 (1964)
- 130) K.Öfele
Angew.Chem. 80, 1032 (1968)

- 131) C.W.Rees, E.v.Angerer
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1972, 420
- 132) K.Öfele
J.Organomet.Chem. 22, C9 (1970)
- 133) R.Weiß, C.Priesner
Angew.Chem. 90, 491 (1978)
- 134) C.Windus, S.Sujishi, W.P.Giering
J.Organomet.Chem 101, 279 (1975)
- 135) Z.Yoshida, H.Konishi, S.Sawada, H.Ogoshi
J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1977, 850
- 136) Z.Yoshida
Abstracts of the 2nd International Symposium on the
Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Lindau 1974,
S.23
- 137) R.Weiß, C.Priesner, H.Wolf
Angew.Chem. 90, 486 (1978)
- 138) E.O.Fischer, E.Moser
Z.Anorg.Allg.Chem. 342, 156 (1966)
- 139) M.Brookhart, G.O.Nelson
J.Am.Chem.Soc. 99, 6099 (1977)
- 140) G.L.Closs
Adv.Alicycl.Chem., Vol.1, 53-127; Academic Press Inc.,
New York 1966
- 141) E.W.Gowling, S.F.A.Kettle
Inorg.Chem. 3, 604 (1964)
- 142) D.L.Weaver, R.M.Tuggle
J.Am.Chem.Soc. 91, 6506 (1969)
- 143) R.G.Hayter
J.Organomet.Chem. 13, P1 (1968)
- 144) M.Schneider, E.Weiss
J.Organomet.Chem. 121, 345 (1976)
- 145) E.J.Corey, M.F.Semmelhack
J.Am.Chem.Soc. 89, 2755 (1967)
- 146) A.N.Nesmeyanov, S.S.Churanov, I.S.Guzman, E.G.Perevalova
Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1972, 570
- 147) G.A.Olah, S.J.Kuhn, W.S.Tolgyesi, E.B.Baker
J.Am.Chem.Soc. 84, 2733 (1962)
- 148) J.Tsuji, K.Ohno
Synthesis 1969, 157
- 149) R.Gompper, R.Sobotta
unveröffentlicht
- 150) M.I.Komendantov, T.S.Smirnova, I.A.Dyakonov
Z.Org.Khim. 3, 1903 (1967)
- 151) R.Breslow, R.Winter, M.Battiste
J.Org.Chem. 24, 415 (1959)

- 152) R.Breslow, R.Boikers, M.Battiste
Tetrahedron Lett. 1960, 42
- 153) C.H.de Puy
Topics in Current Chemistry 40, 73 (1973)
- 154) W.Bunge
in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie,
Bd. 1/2, S.765; Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1959
- 155) A.Weissberger, E.S.Proskauer
Organic Solvents, Bd.7 von Technique of Organic Chemistry;
Interscience Publishers, New York 1955
- 156) Organikum, 10.Aufl, S.701; VEB Deutscher Verlag der Wissen-
schaften, Berlin 1971
- 157) Trocknen im Labor (Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der
Firma E.Merck, Darmstadt)
- 158) T.S.Piper, F.A.Cotton, G.Wilkinson
J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 165 (1955)
- 159) H.Watanabe, I.Motoyama, K.Hata
Bull.Chem.Soc.Jap. 38, 853 (1965)
- 160) R.Breslow, P.Gal
J.Am.Chem.Soc. 81, 4747 (1959)
- 161) B.F.Hallam, P.L.Pauson
J.Chem.Soc. 1956, 3030
- 162) B.F.Hallam, O.S.Mills, P.L.Pauson
J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 313 (1955)
- 163) A.Drechoff
Ber.Dtsch.Chem.Ges. 47, 89 (1914)
- 164) K.Nagarajam, M.C.Casario, J.D.Roberts
J.Am.Chem.Soc. 86, 449 (1964)
- 165) H.Meerwein, K.Bodenbauer, P.Borner, F.Kunert, K.Wunderlich
Liebigs Ann.Chem. 632, 38 (1960)
- 166) W.v.E.Doering, L.H.Knox
J.Am.Chem.Soc. 79, 352 (1957)
- 167) R.K.Kochlar, R.Pettit
J.Organomet.Chem. 6, 272 (1966)
- 168) G.Magnanini, A.Angeli
Ber.Dtsch.Chem.Ges. 22, 853 (1889)

Lebenslauf

Geburtsdatum 28.Juli 1949

Geburtsort Steinhöring b. Ebersberg/Obb.

Eltern Josef Bartmann, bautechn. Zeichner
Gertrud, geb. Bartmann

Schulbesuch September 1955 bis Januar 1956
Volksschule Ramerberg b. Wasserburg/Inn
Februar 1956 bis Juli 1968
Ludwig Thoma-Schule Dachau
September 1959 bis Juli 1968
Ignaz Taschner-Gymnasium Dachau

Schulabschluß Reifezeugnis vom 23.Juli 1968

Wehrdienst 1.Oktober 1968 bis 31.März 1970

Studium Ab Sommersemester 1970
Chemiestudium an der Universität München
Diplom-Vorprüfung am 20.April 1972
Mündliche Diplom-Hauptprüfung am 20.Juni 1974
Seit 1.Juli 1974 Anfertigung der Diplom- und
Doktorarbeit unter Anleitung von
Prof.Dr.R.Gompper

Tätigkeit 1.März bis 15.April 1975
wissenschaftliche Hilfskraft
Seit 16.April 1975 Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wissenschaftlichen Assistenten
am Institut für Organische Chemie der
Universität München

